

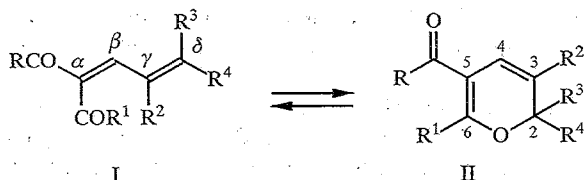
Ж. А. Красная, С. А. Бурова, В. С. Богданов,  
Ю. В. Смирнова

### СИНТЕЗ

## $\delta$ -ГЕТАРИЛ- $\alpha,\alpha$ -ДИКАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВАЛЕНТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Изучено взаимодействие  $\beta$ -гетарил- и  $\beta$ -гетарил- $\alpha$ -метилакролеинов с эфирами ацетоуксусной и малоновой кислот. Строение полученных продуктов установлено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и УФ спектроскопии. Показано, что в зависимости от замещения в исходном альдегиде и от использованного эфира образуются (*E*)- и (*Z*)-изомеры  $\alpha,\alpha$ -дикарбонилсодержащих диенов, их смеси с соответствующими 2Н-пиранами или исключительно 2Н-пираны. Обнаружено, что 6-метил- и 3,6-диметил-5-карбалокси-2- (пиридил-2) пираны при нагревании превращаются в замещенные 2- (пириден) пираны.

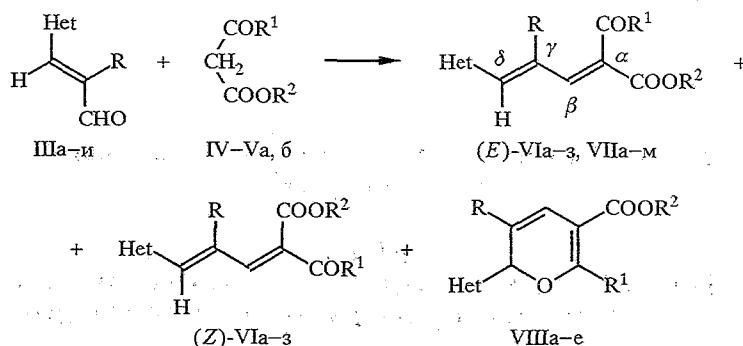
Ранее нами было показано [1—5], что некоторые  $\alpha,\alpha$ -дикарбонилсодержащие диены типа I превращаются в результате валентной изомеризации в соответствующие 2Н-пираны II и между соединениями I и II устанавливается динамическое равновесие.



На способность диенов I к такому превращению и связанное с ним проявление подобными соединениями сольвато-, термо- и фотохромных свойств значительное влияние оказывают заместители. Так, ранее было показано, что вследствие сильного стерического взаимодействия в соединениях I ( $R = \text{Me, OMe}$ ;  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{H, Me, Ph, циклогексил}$ ;  $R^3 = R^4 = \text{Me}$ ) между одним из  $\alpha$ -заместителей и  $\gamma$ -протоном замещение последнего на группу Me полностью смещает равновесие в сторону соответствующего 2Н-пирана II [3—5]. Для диенов I ( $R^2 = \text{H}$ ), имеющих в  $\delta$ -положении группу  $\text{NMe}_2$ , в отличие от аналогичных соединений с алкильной группой при C( $\delta$ ), превращение в 2Н-пиран не наблюдалось. Однако при наличии в  $\gamma$ -положении таких диенов заместителей либо устанавливалось динамическое равновесие между формами I и II ( $R^2 = \text{Me, Ph, Cl, Br, OEt}$ ) [6, 7], либо оно полностью сдвигалось в сторону последней ( $R^2 = \text{Pr}^i, \text{NMe}_2$ ) [8].

С целью изучения влияния гетарильных заместителей в  $\delta$ -положении  $\alpha,\alpha$ -дикарбонилсодержащих диенов на валентную изомеризацию последних в данной работе осуществлена реакция Кневенателя  $\beta$ -гетарил- $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов (IIIa—и) с метиловым и этиловым эфирами ацетоуксусной (IV) или малоновой (V) кислот и определено строение полученных продуктов.

На схеме в общем виде представлены продукты, которые могут образовываться в результате конденсации альдегидов IIIa—и с эфирами IV—Va,б.



IIIa,e, VIa,b, VIIa,6, VIIIa Het = фурил-2; IIIб,ж, VIб,г, VIIв-е, VIIIб Het = тиенил-2; IIIв,з, VIд, VIIж-и, VIIIв,д Het = пиридил-2; IIIг,и, VIе,ж, VIIк,л, VIIIе Het = пиридил-3; IIIд, VIз, VIIм Het = пиридил-4; IIIа-д, VIа,б,д,е,з, VIIж,к,м R = H; IIIе-и, VIв,г,ж, VIIз,и,л, VIIа-г,е R = Me; IVа, VIа-з, VIIIа-в,е, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; IVб, VIIг, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Et; Va, VIIа-в,д,ж,з,к-м R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = Me; Vб, VIIг,е,и, R<sup>1</sup> = OEt, R<sup>2</sup> = Et

Исходные соединения IIIa,б,е-з получены в результате альдольной конденсации гетероциклических альдегидов с уксусным и пропионовым альдегидом по известным методикам [9—11]. Следует отметить, что для синтеза α-метилзамещенных альдегидов IIIж,з, а также IIIи оказался удобным недавно разработанный способ альдольной конденсации в гетерофазной системе [11]. К сожалению, он не пригоден для синтеза β-пиридилакролеинов IIIв-д и крайне мало эффективен для получения ранее не известного α-метил-β-(пиридил-4)акролеина (IIIк), который был получен нами в незначительном количестве и в дальнейших синтезах не использовался.

В литературе неоднократно указывалось на то, что конденсация ацетальдегида с альдегидами пиридинового ряда протекает с очень низкими выходами [12, 13]. Лучшим способом для синтеза β-пиридилакролеинов IIIв-д оказалась реакция Виттига между соответствующими пиридинальдегидами и (формилметил)трифенилфосфораном [14], несмотря на необходимость получения последнего. β-(Пиридил-2)акролеин IIIв нам также удалось получить с выходом 15% по достаточно простой методике, предложенной для синтеза β-(пиридил-4)акролеина IIIд [13] — путем непосредственной альдольной конденсации 2-пиридинальдегида с ацетальдегидом в бензоле в присутствии морфолинацетата (см. эксперим. часть). Попытка получить это соединение конденсацией 2-пиридинальдегида с литиевым производным основания Шиффа CH<sub>3</sub>CH=NBu-*t* [15] оказалась неудачной.

Спектральные характеристики альдегидов IIIа-к представлены в табл. 1. Из данных спектров ПМР следует, что соединения IIIа-д представляют собой (E)-изомеры ( $J_{\alpha,\beta} = 15...16$  Гц).

Конденсация альдегидов IIIа-и с эфирами IV и Va,6 осуществлена в присутствии катализатора — пиперидина или смеси пиперидина и ледяной уксусной кислоты. Характеристики полученных при этом продуктов представлены в табл. 2 и 3. Их строение установлено по данным УФ спектров (табл. 2, 3), а также спектров ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 4, 6) и <sup>13</sup>C (табл. 5, 7).

Отнесение резонансных сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C синтезированных соединений к структуре диена (VI) и 2H-пирана (VIII) сделано на основании сравнения значений их химических сдвигов и КССВ с таковыми алифатических диенов и 2H-пиранов, изученных ранее [3, 16]. О принадлежности сигналов к (E)- или (Z)-изомерам судили на основе наших данных о стереоспецифичности констант <sup>3</sup>J<sub>CO,Hβ</sub> и химических сдвигов

Данные ПМР и УФ спектров  $\beta$ -гетарилакролеинов

| Соеди-<br>нение | УФ спектр,<br>$\lambda_{\text{max}}$ , нм<br>( $\epsilon$ ), EtOH | Спектр ПМР, химические сдвиги, $\delta$ , м. д., CDCl <sub>3</sub> , КССВ (J), Гц |                           |                    |            |                  |             |                |                |                |             |             |             | КССВ                                                             |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------|------------|------------------|-------------|----------------|----------------|----------------|-------------|-------------|-------------|------------------------------------------------------------------|
|                 |                                                                   | CHO<br>(1H)                                                                       | $\alpha$ -H<br>(1H, д, д) | $\beta$ -H<br>(1H) | Me<br>(3H) | гетероцикл (Het) |             |                |                |                |             |             |             |                                                                  |
|                 |                                                                   |                                                                                   |                           |                    |            | фурил / тиенил   |             |                | пиридил        |                |             |             |             |                                                                  |
|                 |                                                                   |                                                                                   |                           |                    |            | 3-Н<br>(1H, д)   | 4-Н<br>(1H) | 5-Н<br>(1H, д) | 2-Н<br>(1H, д) | 3-Н<br>(1H, д) | 4-Н<br>(1H) | 5-Н<br>(1H) | 6-Н<br>(1H) |                                                                  |
| IIa             | 322<br>(27000)                                                    | 9,62 (д)                                                                          | 6,58                      | 7,22 (д)           | —          | 6,77             | 6,53 (м)    | 7,57           | —              | —              | —           | —           | —           | $J_{\alpha\beta} = 16$ ;<br>$J_{\text{CHO},\alpha\text{-H}} = 8$ |
| IIб             | 325<br>(18900)                                                    | 9,76 (д)                                                                          | 6,50                      | 7,57 (д)           | —          | 7,35             | 7,09 (д, д) | 7,49           | —              | —              | —           | —           | —           | $J_{\alpha\beta} = 16$ ;<br>$J_{\text{CHO},\alpha\text{-H}} = 8$ |
| IIв             | 295<br>(13900),<br>255<br>(11400)                                 | 9,80 (д)                                                                          | 7,10                      | 7,55 (д)           | —          | —                | —           | —              | —              | 7,53           | 7,78 (м)    | 7,30 (м)    | 8,70 (д)    | $J_{\alpha\beta} = 16$ ;<br>$J_{\text{CHO},\alpha\text{-H}} = 8$ |
| IIг             | 270<br>(18500)                                                    | 9,75 (д)                                                                          | 6,78                      | 7,50 (д)           | —          | —                | —           | —              | 8,80           | —              | 7,90 (м)    | 7,39 (д, д) | 8,65 (д, д) | $J_{\alpha\beta} = 16$ ;<br>$J_{\text{CHO},\alpha\text{-H}} = 8$ |
| IIд             | 265<br>(19700)                                                    | 9,76 (д)                                                                          | 6,83                      | 7,43 (д)           | —          | —                | —           | —              | 8,71           | 7,40           | —           | 7,40 (д)    | 8,71 (д)    | —                                                                |
| IIе             | 320<br>(28000)                                                    | 9,40 (с)                                                                          | —                         | 6,95 (д)           | 2,02 (д)   | 6,71             | 6,48 (д, д) | 7,56           | —              | —              | —           | —           | —           | $J_{\text{CH}_3\beta\text{-H}} = 1,5$                            |
| IIж*            | 320                                                               | 9,45 (с)                                                                          | —                         | 7,40 (с)           | 2,05 (д)   | 7,35             | 7,12        | 7,57           | —              | —              | —           | —           | —           | $J_{\text{CH}_3\beta\text{-H}} = 1,5$                            |
| IIз*            | 295; 255                                                          | 9,55 (с)                                                                          | —                         | 7,18 (с)           | 2,18 (д)   | —                | —           | —              | —              | 7,42           | 7,70        | 7,20        | 8,65        | $J_{\text{CH}_3\beta\text{-H}} = 1,5$                            |
| IIи             | 275<br>(18800)                                                    | 9,63 (с)                                                                          | —                         | 7,25 (с)           | 2,09 (с)   | —                | —           | —              | 8,77           | —              | 7,85 (д)    | 7,39 (д, д) | 8,62 (д)    | —                                                                |
| IIк             | —                                                                 | 9,54 (с)                                                                          | —                         | 7,15 (с)           | 1,97 (с)   | —                | —           | —              | 8,58           | 7,30           | —           | 7,30 (д)    | 8,58 (д)    | —                                                                |

\* Данные спектра ПМР взяты из работы [11].

Характеристики продуктов реакции Кневенагеля кетозфира IVa с альдегидами IIIa—ж,и\*

| Исходный альдегид | Продукты реакции: содержание в смеси, %<br>(по данным ПМР) |            |            |       |    | $T_{пл}, ^\circ\text{C},$<br>(Z)-изо-<br>мера VI*2 | $T_{кип}, ^\circ\text{C}$<br>(мм рт. ст.)*3 | УФ спектр,<br>$\lambda_{max}, \text{нм} (E)$<br>EtOH | Масс-спектр,<br>$m/z$ | Выход, %<br>(на исходные<br>реагенты) |
|-------------------|------------------------------------------------------------|------------|------------|-------|----|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
|                   | диен                                                       | (E)-изомер | (Z)-изомер | пиран |    |                                                    |                                             |                                                      |                       |                                       |
| IIa               | VIa                                                        | 46         | 54         | —     | —  | 72...75                                            | 143...150 (0,47)                            | 365 (52000)                                          | 220                   | 45                                    |
| IIб               | VIб                                                        | 40         | 60         | —     | —  | 77...83                                            | 140...143 (0,09)                            | 365 (27100)                                          | 236                   | 48                                    |
| IIв               | VIв                                                        | 40         | 48         | VIIa  | 12 | 57...60                                            | 125...130 (0,37)                            | 360 (38500)                                          | 234                   | 23                                    |
| IIж               | VIг                                                        | 9          | 78         | VIIб  | 13 | 89...94                                            | —                                           | 355 (32100)                                          | 250                   | 24                                    |
| IIв               | VIд                                                        | 40         | 60         | —     | —  | Масло                                              | —                                           | 330 (20800)                                          | —                     | *4                                    |
| IIг               | VIе                                                        | 45         | 55         | —     | —  | 102...108                                          | —                                           | 325 (27700)                                          | —                     | 25                                    |
| IIи               | VIж                                                        | —          | 14         | VIIв  | 86 | —                                                  | 130...140 (0,3)                             | 208 (16800),<br>310 (8400)                           | 245                   | 28                                    |
| IIд               | VIз                                                        | 38         | 62         | —     | —  | Масло                                              | —                                           | 315 (15400)                                          | —                     | 20                                    |

\* Данные элементного анализа приведены в экспериментальной части, для некоторых соединений они отсутствуют из-за трудностей очистки при работе с малыми количествами.

\*2 Нечеткая  $T_{пл}$  связана с превращением при плавлении (Z)-изомера в смесь с (E)-изомером и пираном VIII.

\*3 Для указанной смеси (E)- и (Z)-VIa и D<sup>20</sup> = 1,6348, для смеси (E)-, (Z)-VIв и VIIIa — 1,5945; для смеси (Z)-VIж и VIIIе — 1,5723.

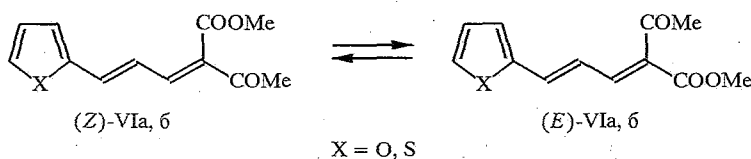
\*4 См. экспериментальную часть.

Характеристики синтезированных дизфиров VIIa—м

| Реагенты      |        | Продукт | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $T_{кип}, ^\circ\text{C}$<br>(мм рт. ст.) | УФ спектр,<br>$\lambda_{max}$ нм (ε)<br>EtOH | Масс-<br>спектр,<br>$M^+$ | Выход, %<br>(на<br>исходные<br>реагенты) |
|---------------|--------|---------|--------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|
| альде-<br>гид | дизфир |         |                          |                                           |                                              |                           |                                          |
| IIIa          | Va     | VIIa    | 88...90                  | 140...145<br>(0,47)                       | 350<br>(47000)                               | 236                       | 60                                       |
| IIIe          | Va     | VIIб    | 76...78                  | 147...150*<br>(0,5)                       | 360<br>(32500)                               | 250                       | 35                                       |
| IIIб          | Va     | VIIв    | 64...65                  | —                                         | 350<br>(42100)                               | 252                       | 20                                       |
| IIIб          | Vб     | VIIг    | 38...45                  | 156...161<br>(0,37)                       | 360<br>(31600)                               | —                         | 48                                       |
| IIIж          | Va     | VIIд    | 71...74                  | —                                         | 345<br>(35600)                               | 266                       | 14                                       |
| IIIж          | Vб     | VIIe    | —                        | 152...156<br>(0,36)                       | 345<br>(34600)                               | —                         | 26                                       |
| IIIв          | Va     | VIIж    | 70...72                  | —                                         | 323<br>(32200)                               | —                         | 20                                       |
| IIIз          | Va     | VIIз    | 61...63                  | —                                         | 315<br>(26100)                               | 261                       | 6                                        |
| IIIз          | Vб     | VIIи    | Масло                    | 150...163<br>(0,35)                       | 310<br>(14200)                               | 289                       | 3                                        |
| IIIг          | Va     | VIIк    | 61...65                  | —                                         | 320<br>(31100)                               | —                         | 53                                       |
| IIIи          | Va     | VIIл    | 73...76                  | —                                         | 305<br>(32000)                               | 261                       | 20                                       |
| IIIд          | Va     | VIIм    | 87...91                  | —                                         | 315<br>(25500)                               | —                         | 54                                       |

\*  $n_D^{20} = 1,6340$ .

атомов  $^{13}\text{C}$  группы CO в сопряженных карбонилсодержащих соединениях:  $^3J_{\text{CO},\text{H}\beta}(\text{цис}) < ^3J_{\text{CO},\text{H}\beta}(\text{транс})$  [17],  $\delta \text{CO}(\text{цис}) < \delta \text{CO}(\text{транс})$  [18]. Из  $\beta$ -фурил- и  $\beta$ -тиенилакролеинов IIIa,б и кетоэфира IVa образуются соответствующие диеновые кетоэфиры VIa,б в виде равновесной смеси (E)- и (Z)-изомеров по  $\alpha,\beta$ -двойной связи с содержанием (Z)-изомера 54% в случае продукта VIa и 60% — в случае VIб.



После длительного стояния или охлаждения из этих смесей были выделены индивидуальные кристаллические (Z)-изомеры, при выдерживании которых в  $\text{CDCl}_3$  (комнатная температура, несколько суток) были вновь получены равновесные смеси (Z)- и (E)-изомеров (данные спектров ПМР).

Из  $\alpha$ -метилзамещенных  $\beta$ -фурил- и  $\beta$ -тиенилакролеинов IIIe,ж и кетоэфира IVa помимо (Z)- и (E)-изомеров диенов VIв,г образуются также 2H-пираны VIIa,б; количественное содержание указанных продуктов, установленное спектрами ПМР, приведено в табл. 2.

Спектры ПМР фурил(тиенил)замещенных соединений в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.

| Соединение         | Диеновый фрагмент / 2Н-пиран |              |                              |                        |                         |                         | 2-Фурил / 2-тиенил (Het) |               |              | КССВ ( $\nu$ ), Гц                                                                    |
|--------------------|------------------------------|--------------|------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                    | MeCO/6-Me<br>(3H, c)         | COOMe<br>(c) | $\gamma$ -Me/3-Me<br>(3H, c) | $\beta$ -H/4-H<br>(1H) | $\gamma$ -H/3-H<br>(1H) | $\delta$ -H/2-H<br>(1H) | 3-H (1H)                 | 4-H (1H)      | 5-H (1H)     |                                                                                       |
| (E)-VIa            | 2,38                         | 3,74 (3H)    | —                            | 7,31 (д)               | 7,11 (т)                | 6,75 (д)                | 6,52 (д)                 | 6,38 (д. д)   | 7,40 (д)     | $J\beta\gamma = J\gamma\delta = 12,0$ ; $J_{3,4} = 3,5$ ;<br>$J_{4,5} = 1,75$         |
| (Z)-VIa            | 2,31                         | 3,83 (3H)    | —                            | 7,31 (д)               | 7,11 (т)                | 6,81 (д)                | 6,50 (д)                 | 6,40 (д. д)   | 7,43 (д)     | $J\beta\gamma = J\gamma\delta = 12,0$ ; $J_{3,4} = 3,5$ ;<br>$J_{4,5} = 1,75$         |
| (E)-VIб            | 2,44                         | 3,81 (3H)    | —                            | —                      | —                       | 7,00...7,45 (6H, м)     | —                        | —             | —            | —                                                                                     |
| (Z)-VIб            | 2,38                         | 3,89 (3H)    | —                            | —                      | —                       | 7,00...7,45 (6H, м)     | —                        | —             | —            | —                                                                                     |
| (E)-VIв            | 2,48                         | 3,80 (3H)    | 2,07                         | 7,27 (с)               | —                       | 6,61 (с)                | 6,28...6,55 (м)          | —             | 7,48 (уш. с) | —                                                                                     |
| (Z)-VIв            | 2,35                         | 3,87 (3H)    | 2,14                         | 7,22 (с)               | —                       | 6,72 (с)                | 6,58 (д)                 | 6,50 (уш. с)  | 7,53 (уш. с) | $J_{3,4} = 3,5$                                                                       |
| VIIa               | 1,87                         | 3,74 (3H)    | 1,68                         | 6,28...6,55 (м)        | —                       | 5,56 (с)                | 6,28...6,55 (м)          | —             | 7,46 (уш. с) | —                                                                                     |
| (E)-VIг            | 2,48                         | 3,81 (3H)    | 2,06                         | 6,9...7,5 (м)          | —                       | 6,9...7,5 (м)           | —                        | 6,9...7,5 (м) | —            | —                                                                                     |
| (Z)-VIг            | 2,36                         | 3,88 (3H)    | 2,12                         | 7,27 (с)               | —                       | 7,14 (с)                | 7,23 (д)                 | 7,12 (д. д)   | 7,48 (д)     | $J_{3,4} = 3,6$ ; $J_{4,5} = 4,8$                                                     |
| VIIIб              | 2,22                         | 3,73 (3H)    | 1,75                         | 6,34 (с)               | —                       | 5,76 (с)                | —                        | 6,9...7,5 (м) | —            | —                                                                                     |
| VIa                | —                            | 3,88 (3H)    | —                            | 7,49 (д)               | 7,10 (д. д)             | 6,80 (д)                | 6,57 (д)                 | 6,45 (д. д)   | 7,46 (д)     | $J\beta\gamma = 11,5$ ; $J\gamma\delta = 15,0$ ;<br>$J_{3,4} = 3,5$ ; $J_{4,5} = 1,7$ |
| VIIб               | —                            | 3,81 (3H)    | 2,08                         | 7,37 (с)               | —                       | 6,64 (с)                | 6,54 (д)                 | 6,45 (д. д)   | 7,49 (д)     | $J_{3,4} = 3,5$ ; $J_{4,5} = 1,7$                                                     |
| VIIв               | —                            | 3,84 (3H)    | —                            | 7,45 (д)               | —                       | 6,95...7,15 (4H, м)     | —                        | —             | 7,31 (д)     | $J\beta\gamma = 11,5$ ; $J_{4,5} = 4,8$                                               |
| VIIIг*             | —                            | —            | —                            | 7,48 (д)               | —                       | 7,00...7,20 (4H, м)     | —                        | —             | 7,35 (д)     | $J\beta\gamma = 11,5$ ; $J_{4,5} = 4,8$                                               |
| VIIд               | —                            | 3,81 (3H)    | 2,11                         | 7,45 (с)               | —                       | 7,11 (с)                | 7,21 (д)                 | 7,10 (д. д)   | 7,47 (д)     | $J_{3,4} = 3,5$ ; $J_{4,5} = 4,8$                                                     |
| VIIe* <sup>2</sup> | —                            | 3,87 (3H)    | —                            | —                      | —                       | —                       | —                        | —             | —            | —                                                                                     |
| VIIe* <sup>2</sup> | —                            | —            | 2,14                         | 7,40 (с)               | —                       | 7,10 (с)                | 7,21 (д)                 | 7,10 (д. д)   | 7,45 (д)     | $J_{3,4} = 3,6$ ; $J_{4,5} = 4,8$                                                     |

\* 1,31 т и 1,38 т (6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,26 к и 4,36 к (4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).<sup>2</sup> 1,31 т и 1,36 т (6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,27 к и 4,38 к (4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  фурил(тиенил)замещенных соединений в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д. ( $^3\text{J}_{13\text{C},\text{H}}$ ) [ $^4\text{J}_{\text{CO},\text{H}\beta}$ ]

| Соединение | Диеновый фрагмент / 2Н-пиран   |                               |                                |                                |                              |                              |                          |                         |                   | 2-Фурил / 2-тиенил (Het) |                 |                 |                   |
|------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
|            | $\text{C}(\alpha)/\text{C}(5)$ | $\text{C}(\beta)/\text{C}(4)$ | $\text{C}(\gamma)/\text{C}(3)$ | $\text{C}(\delta)/\text{C}(2)$ | Me<br>(в $\text{R}^1$ )/6-Me | CO<br>(в $\text{R}^1$ )/C(6) | MeO<br>(в $\text{R}^2$ ) | CO<br>(в $\text{R}^2$ ) | $\gamma$ -Me/3-Me | C(2)                     | C(3)            | C(4)            | C(5)              |
| (E)-VIa    | 131,05                         | 144,72                        | 121,70<br>(162)                | 131,54<br>(153)                | 31,09                        | 200,16                       | 52,02                    | 165,76                  | —                 | 151,97                   | 113,93<br>(176) | 112,45<br>(176) | 144,53            |
| (Z)-VIa    | 131,70                         | 144,84                        | 121,77<br>(160)                | 131,70<br>(151)                | 27,77                        | 195,31                       | 52,02                    | 166,79                  | —                 | 151,97                   | 114,28<br>(176) | 112,54<br>(176) | 144,53            |
| (E)-VIb    | 130,47                         | 145,49<br>(155)               | 122,94<br>(161)                | 138,3<br>(159)                 | 31,17                        | 200,03                       | 52,06                    | 165,85                  | —                 | 141,1                    | 130,23          | 128,13<br>(161) | 128,59<br>(185)   |
| (Z)-VIb    | 131,18                         | 145,04<br>(155)               | 123,04<br>(161)                | 138,2<br>(159)                 | 28,03                        | 195,41                       | 52,06                    | 166,68                  | —                 | 141,1                    | 130,06          | 128,22<br>(161) | 128,59<br>(185)   |
| (Z)-VIв    | 131,68                         | 145,74<br>(154)               | 129,61                         | 128,95<br>(154)                | 25,94                        | 194,56<br>[5, 6]             | 51,92                    | 166,35                  | 14,36             | 151,64                   | 114,65<br>(172) | 112,02<br>(176) | 143,91<br>(203)   |
| (E)-VIr    | 123,18                         | *                             | *                              | *                              | 31,78                        | * <sup>2</sup>               | 52,05                    | 166,40                  | 16,60             | *                        | *               | *               | *                 |
| (Z)-VIr    | 126,4                          | 146,23<br>(155)               | 131,11                         | 135,31<br>(155)                | 26,13                        | 194,63<br>[6, 5]             | 52,05                    | 168,54<br>[13]          | 14,85             | 139,26                   | 131,5<br>(167)  | 127,24<br>(167) | 129,08            |
| VIIIb      | 104,02                         | 116,87<br>(166)               | *                              | 75,51<br>(153)                 | 19,40                        | 165,5                        | 50,89                    | 162,48                  | 18,79             | 141,68                   | *               | *               | *                 |
| VIa        | 123,55                         | 145,48<br>(156)               | 121,29<br>(156)                | 130,86<br>(156)                | —                            | —                            | 52,20,<br>52,20          | 165,03,<br>165,60       | —                 | 151,76                   | 113,98<br>(176) | 112,39<br>(176) | 144,64<br>(202,6) |
| VIb        | 122,57                         | 146,78<br>(157)               | 129,67                         | 135,14<br>(155)                | —                            | —                            | 52,15,<br>52,15          | 167,28,<br>164,78       | 14,36             | 151,89                   | 114,48<br>(176) | 112,0<br>(176)  | 143,85<br>(203)   |
| VIв        | 123,22                         | 145,62<br>(156)               | 122,57<br>(160)                | 137,26<br>(159)                | —                            | —                            | 52,16,<br>52,08          | 165,46,<br>165,02       | —                 | 140,91                   | 129,93<br>(167) | 128,07<br>(169) | 128,31<br>(186)   |
| VIд        | 122,67                         | 147,49<br>(155)               | 130,01                         | 135,04<br>(155)                | —                            | —                            | 52,49,<br>52,49          | 167,60,<br>165,13       | 15,06             | 139,45                   | 131,47          | 127,47<br>(169) | 129,01            |

\*.2 Химические сдвиги сигналов не определены из-за их наложения.  
Сигнал накопить не удалось.

Спектры ПМР пиридилзамещенных соединений в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.

| Соединение                    | Диеновый фрагмент / 2Н-пиран (пиран) |                         |                              |                        |                         |                         | Пиридил / пирилиден |             |             |             |             | NH<br>(1H, c) | КССВ<br>(J), Гц                                           |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-----------------------------------------------------------|
|                               | MeCO/6-Me<br>(3H, c)                 | COOMe<br>(c)            | $\gamma$ -Me/3-Me<br>(3H, c) | $\beta$ -H/4-H<br>(1H) | $\gamma$ -H/3-H<br>(1H) | $\delta$ -H/2-H<br>(1H) | 2-H<br>(1H)         | 3-H<br>(1H) | 4-H<br>(1H) | 5-H<br>(1H) | 6-H<br>(1H) |               |                                                           |
| (E)-VI <sub>d</sub>           | 2,48                                 | 3,83 (3H)               | —                            | 7,00...7,70            |                         |                         | —                   | 7,00...7,70 |             |             | 8,60 (д)    | —             | —                                                         |
| (Z)-VI <sub>d</sub>           | 2,40                                 | 3,90 (3H)               | —                            | 7,00...7,70            |                         |                         | —                   | 7,00...7,70 |             |             | 8,60 (д)    | —             | —                                                         |
| (E)-VI <sub>e</sub>           | 2,48                                 | 3,82 (3H)               | —                            | 7,23...7,45            |                         | 7,00 (д)                | 8,67 (c)            | —           | 7,81 (д)    | 7,27 (д. д) | 8,58 (д)    | —             | $J_{\gamma,\delta} = 14,0$                                |
| (Z)-VI <sub>e</sub>           | 2,38                                 | 3,90 (3H)               | —                            | 7,23...7,45            |                         | 7,05 (д)                | 8,70 (c)            | —           | 7,81 (д)    | 7,27 (д. д) | 8,54 (д)    | —             | $J_{\gamma,\delta} = 14,0$                                |
| VII <sub>e</sub>              | 2,20                                 | 3,74 (3H)               | 1,65                         | 6,42 (c)               | —                       | 5,60 (c)                | 8,62 (c)            | —           | 7,70 (д)    | 7,30 (д. д) | 8,59 (д)    | —             | —                                                         |
| (Z)-VI <sub>ж</sub>           | 2,38                                 | 3,87 (3H)               | 2,02                         | 7,40                   | —                       | 6,92                    | 8,51                | —           | 7,25...7,55 |             | 8,51        | —             | —                                                         |
| (E)-VI <sub>з</sub>           | 2,44                                 | 3,82 (3H)               | —                            | 7,25...7,45            |                         | 6,90...7,10             | 8,50...8,65         | 7,25...7,45 | —           | 7,25...7,45 | 8,50...8,65 | —             | —                                                         |
| (Z)-VI <sub>з</sub>           | 2,39                                 | 3,90 (3H)               | —                            | 7,25...7,45            |                         | 6,90...7,10             | 8,50...8,65         | 7,25...7,45 | —           | 7,25...7,45 | 8,50...8,65 | —             | —                                                         |
| VII <sub>ж</sub>              | —                                    | 3,84 (3H);<br>3,94 (3H) | —                            | 7,55...7,70            |                         | 7,10 (д)                | —                   | 7,42 (д)    | 7,71 (м)    | 7,22 (м)    | 8,61 (д)    | —             | $J_{\gamma,\delta} = 13,5$                                |
| VII <sub>з</sub>              | —                                    | 3,82 (3H);<br>3,88 (3H) | 2,30                         | 7,48 (c)               | —                       | 6,90 (c)                | —                   | 7,30 (д)    | 7,70 (д. д) | 7,18 (д. д) | 8,67 (д)    | —             | —                                                         |
| VIII <sup>*3</sup>            | —                                    | —                       | 2,30                         | 7,42 (c)               | —                       | 6,88 (c)                | —                   | 7,26 (д)    | 7,70 (д. д) | 7,16 (д. д) | 8,66 (д)    | —             | —                                                         |
| VII <sub>к</sub>              | —                                    | 3,83 (3H);<br>3,90 (3H) | —                            | 7,55 (д)               | 7,27...7,38             | 7,03 (д)                | 8,70 (c)            | —           | 7,83 (д)    | 7,27...7,38 | 8,57 (д)    | —             | $J_{\beta,\gamma} = 12,5$ ,<br>$J_{\gamma,\delta} = 15,0$ |
| VII <sub>л</sub>              | —                                    | 3,80 (3H);<br>3,84 (3H) | 1,99                         | 7,43 (c)               | —                       | 6,87 (c)                | 8,56 (c)            | —           | 7,61 (д)    | 7,29 (д. д) | 8,50 (д)    | —             | —                                                         |
| VII <sub>м</sub>              | —                                    | 3,85 (3H);<br>3,93 (3H) | —                            | 7,53 (д)               | 7,39 (д. д)             | 6,95 (д)                | 8,63 (д)            | 7,30...7,40 | —           | 7,30...7,50 | 8,63 (д)    | —             | $J_{\beta,\gamma} = 12,5$ ,<br>$J_{\gamma,\delta} = 15,0$ |
| VIII <sub>в</sub>             | 2,28                                 | 3,75 (3H)               | 1,72                         | 6,32 (c)               | —                       | 5,71 (c)                | —                   | 7,40 (д)    | 7,70 (м)    | 7,22 (м)    | 8,60 (д)    | —             | —                                                         |
| IX <sub>a</sub>               | 2,18                                 | 3,67 (3H)               | 1,78                         | 6,35 (c)               | —                       | —                       | —                   | 7,30 (д)    | 6,65 (д. д) | 6,46 (т)    | 7,51 (д)    | 13,42         | $J_{3,4} = 8,75$                                          |
| IX <sub>a</sub> <sup>*</sup>  | 2,15                                 | 3,64 (3H)               | 1,75                         | 6,30 (c)               | —                       | —                       | —                   | 7,29 (д)    | 6,64 (д. д) | 6,45 (т)    | 7,57 (д)    | —             | $J_{4,5} = 6,50$                                          |
| IX <sub>a</sub> <sup>*2</sup> | 2,08                                 | 3,59 (3H)               | 1,70                         | 6,29 (c)               | —                       | —                       | —                   | 7,32 (д)    | 6,66 (д. д) | 6,46 (т)    | 7,68 (д)    | 13,36         | $J_{5,6} = 7,00$                                          |
| IX <sub>б</sub> <sup>*3</sup> | 2,19                                 | —                       | 1,79                         | 6,35 (c)               | —                       | —                       | —                   | 7,31 (д)    | 6,64 (д. д) | 6,45 (т)    | 7,52 (д)    | 13,54         | —                                                         |
| IX <sub>в</sub>               | 1,85                                 | 3,67 (3H)               | —                            | 6,50...6,75            |                         |                         | —                   | 7,41 (д)    | 6,50...6,75 |             | 7,58 (д)    | 13,40         | —                                                         |

<sup>\*</sup> Спектр снят в  $\text{CD}_3\text{OD}$ .<sup>2</sup> Спектр снят в  $\text{DMCO-D}_6$ .<sup>3</sup> Химические сдвиги COOEt; IX<sub>б</sub> 1,14 (3H, т, CH<sub>3</sub>); 4,17 (2H, к, CH<sub>2</sub>); VII<sub>и</sub> 1,2...1,4 (6H, м, CH<sub>3</sub>), 4,1...4,3 (4H, м, CH<sub>2</sub>).

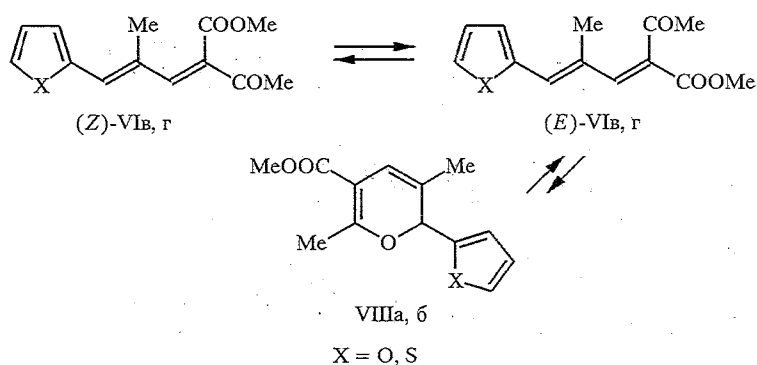
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  пиридил(пирилиден)замещенных соединений в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д. ( $^{13}\text{C}_\text{H}$ )

| Соединение         | Диеновый фрагмент / 2Н-пиран   |                               |                                |                                |                              |                                        |                          |                                    |                   | Пиридил / пирилиден |                 |                 |                 |                 |
|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                    | $\text{C}(\alpha)/\text{C}(5)$ | $\text{C}(\beta)/\text{C}(4)$ | $\text{C}(\gamma)/\text{C}(3)$ | $\text{C}(\delta)/\text{C}(2)$ | Me<br>(в $\text{R}^1$ )/6-Me | CO<br>(в $\text{R}^1$ )/ $\text{C}(6)$ | MeO<br>(в $\text{R}^2$ ) | $\text{CO}_2$<br>(в $\text{R}^2$ ) | $\gamma$ -Me/3-Me | $\text{C}(2)$       | $\text{C}(3)$   | $\text{C}(4)$   | $\text{C}(5)$   | $\text{C}(6)$   |
| (Z)-VIe            | 125,13                         | 143,64<br>(157)               | 123,54<br>(165)                | 141,37<br>(157)                | 27,67<br>(128)               | 195,21                                 | 52,05<br>(148)           | 166,25                             | —                 | 149,54<br>(178)     | 131,14          | 133,61<br>(161) | 125,27<br>(157) | 150,37<br>(182) |
| (E)-VIe            | *                              | 144,16                        | *                              | 141,22                         | 30,92<br>(128)               | * <sup>2</sup>                         | 52,05<br>(148)           | 165,8                              | —                 | 149,40              | *               | 133,46          | *               | *               |
| VIIe               | 103,53                         | 117,32<br>(164)               | 121,60                         | 78,55                          | 19,16                        | 166,10                                 | 50,82                    | 162,53                             | 18,71<br>(127)    | 148,92<br>(178)     | 133,47          | 135,40<br>(162) | 123,40<br>(164) | 149,83<br>(179) |
| (Z)-VIж            | 122,91                         | *                             | *                              | *                              | 26,04                        | 194,49                                 | 52,05                    | *                                  | 14,40             | 148,58              | 131,60          | *               | *               | 150,10          |
| VIIж* <sup>3</sup> | 126,5                          | 144,30<br>(160)               | 123,50<br>(165)                | 143,20<br>(152)                | —                            | —                                      | 52,20<br>(148)           | 164,70;<br>165,20                  | —                 | 153,80              | 123,38<br>(165) | 136,40<br>(165) | 126,70<br>(162) | 150,00<br>(178) |
| VIIз               | 124,86                         | 147,40<br>(152)               | 136,50                         | 139,53<br>(154)                | —                            | —                                      | 52,55;<br>52,66          | 164,91;<br>167,33                  | 14,58<br>(128)    | 155,28              | 122,35<br>(164) | 136,21<br>(162) | 125,88<br>(157) | 149,55<br>(178) |
| VIIк               | 124,98                         | 144,64<br>(160)               | 123,36<br>(163)                | 140,51<br>(150)                | —                            | —                                      | 52,04<br>(148)           | 165,02;<br>164,47                  | —                 | 149,27<br>(177)     | 130,91          | 133,38<br>(150) | 124,66<br>(157) | 150,14<br>(181) |
| VIIл               | 124,48                         | 146,50<br>(157)               | 134,79                         | 137,85<br>(153)                | —                            | —                                      | 52,60;<br>52,65          | 164,80;<br>167,24                  | 14,59<br>(125)    | 148,96<br>(179)     | —               | 136,39<br>(161) | 123,24          | 150,49<br>(179) |
| IXа                | 92,28                          | * <sup>4</sup>                | 115,25                         | 132,51                         | 12,09<br>(124)               | 178,90                                 | 51,99<br>(149)           | 173,30                             | 19,34<br>(129)    | 124,61              | * <sup>4</sup>  | * <sup>4</sup>  | * <sup>4</sup>  | 122,31<br>(178) |
| IXб                | 92,47                          | * <sup>5</sup>                | 115,39                         | 132,35                         | 11,98                        | 178,62                                 | * <sup>6</sup>           | * <sup>6</sup>                     | 19,16<br>(129)    | 124,58              | * <sup>5</sup>  | * <sup>5</sup>  | * <sup>5</sup>  | 122,25<br>(179) |

\* Химические сдвиги не определены из-за наложения сигналов.

2 Сигнал накопить не удалось.

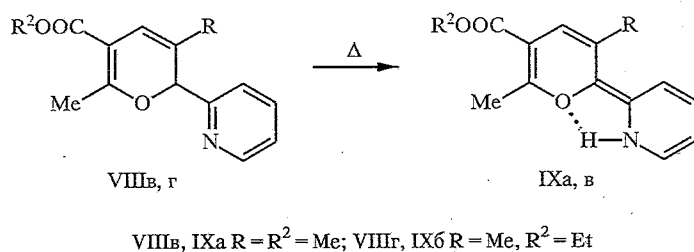
3 Отнесение сигналов к атомам  $\text{C}(\beta)$  и  $\text{C}(\delta)$  произвольное.4 Сигналы 99,52 (170), 109,45 (163), 116,51 (163), 116,23 (163) к атомам углерода  $\text{C}(3)$ ,  $\text{C}(4)$ ,  $\text{C}(5)$  и  $\text{C}(\beta)$  не отнесены.5 Сигналы 99,47 (170), 109,13 (166), 116,33 (163), 118,16 (161) к атомам углерода  $\text{C}(3)$ ,  $\text{C}(4)$ ,  $\text{C}(5)$  и  $\text{C}(\beta)$  не отнесены.6 14,14 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 60,52 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 172,71 ( $\text{CO}$ ).



Выделенные из продуктов реакции в кристаллическом виде (Z)-изомеры VIb,g при длительном выдерживании в растворе  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{CD}_3\text{OD}$  (10...12 сут, комнатная температура) претерпевали изомеризацию, и при этом, по данным спектров ПМР, образовывались соответствующие равновесные смеси (Z)- и (E)-изомеров VIb,g и пирана VIIIa,b (см. табл. 2). Следует отметить, что соотношение (E)-VI : VIII в указанных смесях было таким же, как и в продукте конденсации. Эти данные согласуются с результатами, полученными при изучении температурной зависимости изомерного состава  $\alpha, \alpha$ -дикарбонилсодержащих диенов, исследованных ранее, из которых следовало, что формы (E)-I, (Z)-I и II находятся в равновесии, причем между геометрическими изомерами оно устанавливается значительно медленнее, чем между структурами (E)-I и II.

В результате взаимодействия диметилмалоната Va с альдегидами IIIa,b,e,j и диэтилмалоната Vб с альдегидами IIIб,j получены только диеновые диэфиры VIIa—e (см. схему), не содержащие, по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , соответствующих 2H-пиранов.

Напротив, при конденсации  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(2-пиридил)акролеина IIIз с кетозфиром IVa образовался только пиран VIIв.



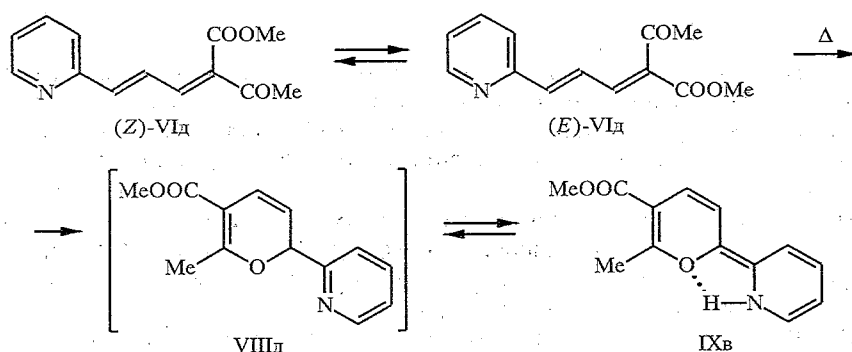
Перегонка пирана VIIв неожиданно сопровождалась его превращением в 3,6-диметил-5-карбометокси-2-(пиридилен)пиран (IXа). По данным спектра ПМР, перегнанный продукт представлял собой смесь 82 : 18 соединений IXа и VIIв соответственно, из которой кристаллизацией был выделен индивидуальный пиран IXа. Последний образуется не только при перегонке, но и при нагревании соединения VIIв: в результате выдерживания пирана VIIв при 80 °C он через 40 мин содержал 40% пирана IXа. Строение пирана IXа установлено на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , УФ, масс-спектров (табл. 2, 6, 7) и элементного анализа. В спектре ПМР соединения IXа в  $\text{CDCl}_3$  отсутствует сигнал при 5,71 м. д., отвечающий протону 2-Н в пиране VIIв. В том же спектре, а также в спектре, снятом в  $\text{DMSO-}d_6$ , наблюдается сигнал протона группы NH при 13,42 и 13,36 м. д. соответственно, отсутствующий при замене растворителя на  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Приведенные данные указывают на то, что пиран IXа представляет собой хелат с внутримолекулярной водородной связью. Следует отметить, что

химические сдвиги и КССВ протонов пирилиденового цикла в пиране IXa близки таковым в соединениях, имеющих пирилиденовую структуру и существующих в виде хелатов с внутримолекулярной водородной связью [19, 20].

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения IXa в  $\text{CDCl}_3$  наблюдаются синглеты при 132,51 и 124,61 м. д., отнесенные к атомам углерода в положениях 2 пиранового и пиридинового циклов соответственно.

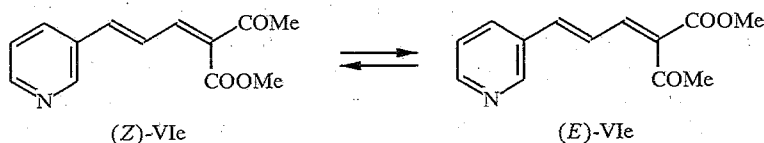
Взаимодействие альдегида IIIз с кетоэфиром IVб протекает аналогично; при перегонке продукта реакции образуется илиденный пиран IXб. В этом случае пиран VIIIг выделен не был, но его образование подтверждает УФ спектр перегнанного продукта ( $\lambda_{\text{max}}$  210, 250, 320 нм), аналогичный УФ спектру пирана VIIIв.

При реакции  $\beta$ -(2-пиридил)акролеина IIIв с кетоэфиром IVa образуется смесь 40 : 60 (E)- и (Z)-изомеров кетоэфира VIд (данные спектров ПМР, табл. 6). Тот же изомерный состав имеет и продукт, очищенный с помощью препаративной хроматографии на  $\text{SiO}_2$ .



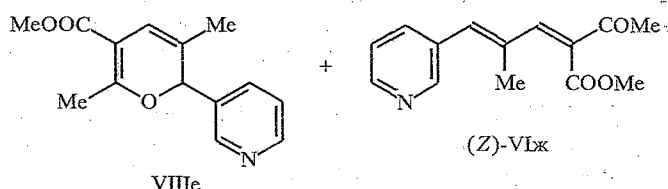
Перегонка кетоэфира VIд сопровождается его циклизацией в илиденный пиран IXв. По данным спектра ПМР, перегнаный продукт содержит 82% пирана IXв и 18% исходного кетоэфира VIд в виде смеси 3 : 2 (Z)- и (E)-изомеров. Соединение IXв было выделено из указанной смеси кристаллизацией (MeOH). Его строение подтверждено данными ПМР, УФ и масс-спектров (табл. 2, 6), а также элементным анализом. Образование илиденного пирана IXв происходит, по-видимому, через пиран VIIIд, возникающий при циклизации диенона (E)-VIд.

В результате конденсации  $\beta$ -(3-пиридил)акролеина IIIг с кетоэфиром IVa образуется продукт VIе в виде равновесной смеси (Z)- и (E)-изомеров, из которой кристаллизацией был выделен индивидуальный (Z)-изомер.

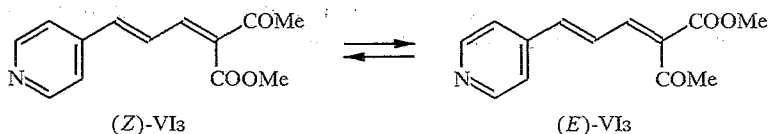


Последний при кратковременном нагревании до 100...110 °C без растворителя или выдерживании в течение 1 ч при 50 °C в растворе  $\text{CDCl}_3$  вновь превращается в равновесную смесь 55 : 45 (Z)- и (E)-изомеров.

В отличие от альдегида IIIг, реакция его  $\alpha$ -метилзамещенного IIIи с кетоэфиром IVa приводит к 3,6-диметил-5-карбметокси-2-(пиридил-3)пирану VIIе, содержащему 14% диенона (Z)-VIж.



Продукт реакции, полученный в результате конденсации  $\beta$ -(4-пиридил)акролеина IIIд с кетоэфиром IVа, также, как и кетоэфир VIе, представляет собой смесь (Z)- и (E)-изомеров VIз, не содержащую примеси соответствующего пирана.



Следует отметить, что из синтезированных нами пиридилсодержащих диенонов и 2Н-пиранов в илденонные пираны типа IX превращаются только те из них, которые содержат 2-пиридный цикл, что, по-видимому, связано со стабильностью пятичленных хелатов, образующихся в этих случаях.

При конденсации пиридилзамещенных акролеинов IIIв—д,з,и с малонатами Va,б получены диеновые диэфиры VIIж—м (схема), которые, по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии, находятся только в открытой форме и не содержат соответствующих 2Н-пиранов.

В УФ спектрах  $\delta$ -пиридилсодержащих диеновых диэфиров VIIж—м имеется один максимум поглощения в области 313...325 нм, характерный для диеновых диэфиров, содержащих в  $\delta$ -положении фенильный заместитель [19]. Следует отметить, что в УФ спектрах диеновых диэфиров VIIа—е, имеющих в  $\delta$ -положении фурильный или тиенильный заместитель, присутствует также один максимум поглощения, но в более длинноволновой области 345...360 нм.

В табл. 2 приведен изомерный состав полученных продуктов VIа—з и VIIв (содержание валентных изомеров в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  одинаково). Данные этой таблицы показывают, что в  $\gamma$ -незамещенных диенонах VIа,б,д,е,з, содержащих в  $\delta$ -положении гетарильный заместитель, пирановая форма отсутствует.

При введении метильной группы в  $\gamma$ -положение  $\delta$ -фурил(тиенил)диенонов VIв,г наблюдается образование трехкомпонентной равновесной смеси (E)- и (Z)-изомеров и соответствующего 2Н-пирана VIIа,б, в то время как в  $\gamma$ -метил- $\delta$ -пиридилдиенонах равновесие полностью смещено в сторону 2Н-пирановой формы VIIв,г,д. Заметим, что  $\gamma$ -метил- $\delta$ -фенилдиеноны также находятся только в циклической форме, в отличие от их  $\gamma$ -незамещенных аналогов, находящихся в открытой форме [21].

Результаты изучения валентной фотоизомеризации синтезированных диенонов и 2Н-пиранов будут представлены в следующих публикациях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры растворов соединений в спирте регистрировали на спектрофотометре Specord UV-vis. Спектры ПМР получены на приборе Bruker WM-250 ( $^1\text{H}$  250 МГц), растворитель  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сняты на спектрометре Bruker AM-300 (75, 432 МГц).

$\beta$ -(2-Пиридин)акролеин (IIIв). К смеси 0,87 мл (0,01 моль) морфолина и 0,6 мл (0,01 моль)  $\text{AsOH}$  в 400 мл бензола добавляют 9,5 мл (0,1 моль) свежеперегнанного 2-пиридинальдегида.

Далее одновременно начинают нагревать реакционную массу и добавлять к ней по каплям раствор 9 мл (0,16 моль) уксусного альдегида в 31 мл бензола. Температуру смеси доводят до 75 °С в течение 1 ч, раствор уксусного альдегида добавляют в течение 2,5 ч, после чего реакционную массу перемешивают еще 2,5 ч при 75 °С и выдерживают 16 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривают, остаток перегоняют, получают 2,4 г (18%) альдегида Шв.  $T_{\text{кип}}$  76...78 °С (0,47 мм рт. ст.) (кристаллизуется при охлаждении). Лит.  $T_{\text{кип}}$  60...65 °С (0,001 мм рт. ст.),  $T_{\text{пл}}$  46...49 °С [14].

**$\alpha$ -Метил- $\beta$ -(3-пиридил)акролеин (Ши).** К смеси 0,5 г КОН и 65 мл ДМФА одной порцией добавляют 4,8 мл (0,05 моль) свежеперегнанного 3-пиридинальдегида, затем в течение 1 ч добавляют по каплям раствор 4,4 мл (0,06 моль) пропионового альдегида в 25 мл ДМФА. Реакционную массу перемешивают еще 3 ч, после чего к ней добавляют воду и экстрагируют бензолом. Органический слой промывают водой и сушат прокаленным  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривают, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 2,1 г (29%) продукта Ши.  $T_{\text{пл}}$  40...45 °С.

**$\alpha$ -Метил- $\beta$ -(4-пиридил)акролеин (Шк).** К смеси 0,75 г КОН и 115 мл ДМФА одной порцией добавляют 8 г (0,075 моль) свежеперегнанного 4-пиридинальдегида, далее в течение 1,5 ч добавляют по каплям раствор 5,22 г (0,09 моль) пропионового альдегида в 35 мл ДМФА. Реакционную массу перемешивают еще 3,5 ч и обрабатывают, как описано выше для альдегида Ши. Получают 0,45 г (4%) альдегида Шк.  $T_{\text{кип}}$  156...165 °С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,5730.

**Метилловый эфир  $\alpha$ -ацетил- $\delta$ -(фурил-2)бутадиенкарбоновой кислоты (VIa).** Смесь 0,04 моль кетозфира IVa, 0,04 моль альдегида Ша и 0,005 моль пиперидина выдерживают при комнатной температуре 7 сут. Реакционную массу разбавляют далее эфиром (15 мл) и бензолом (10 мл), промывают 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и водой. Органический слой высушивают прокаленным  $\text{MgSO}_4$ , упаривают и остаток фракционируют в вакууме. Найдено, %: С 65,82; Н 5,71.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 65,50; Н 5,45.

Аналогично получают кетозфир VIв и диэфир VIIa (табл. 3). Для продукта VIIa: найдено, %: С 61,21; Н 5,12.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 60,90; Н 5,07.

**Метилловый эфир  $\alpha$ -ацетил- $\delta$ -(тиенил-2)бутадиенкарбоновой кислоты (VIб).** Смесь 0,02 моль кетозфира IVa, 0,02 моль альдегида Шб, 0,003 моль пиперидина, 0,0025 моль ледяной  $\text{AcOH}$  и 1,5 мл бензола выдерживают при комнатной температуре 8 сут, далее обрабатывают, как описано выше для соединений VIa.

Аналогично (табл. 2 и 3) синтезируют VIг, 2Н-пиран VIIе, диэфиры VIIб, в, г, д, з, л, е. После перегонки соединения VIб, VIIб, г, е перекристаллизуют из эфира, а диэфир VIIи очищают хроматографией на силикагеле в системе ацетон—петролейный эфир, 2 : 3, элюент эфир. Продукты VIг, VIIв, д, з, л выделяют кристаллизацией из эфира обработанной, но не перегнанной реакционной смеси.

**Соединение VIб.** Найдено, %: С 61,37; Н 5,29; S 13,32.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 61,02; Н 5,08; S 13,60.

**Соединение VIг.** Найдено, %: С 62,10; Н 5,56; S 12,39.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 62,40; Н 5,60; S 12,80.

**Соединение VIIв.** Найдено, %: С 57,10; Н 4,87; S 12,54.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 57,14; Н 4,76; S 12,70.

**Соединение VIIд.** Найдено, %: С 59,11; Н 5,31; S 12,00.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 58,65; Н 5,26; S 12,04.

**Метилловый эфир  $\alpha$ -ацетил- $\delta$ -(пиридил-3)бутадиенкарбоновой кислоты (VIе).** К охлажденной до 0 °С смеси 0,02 моль кетозфира IVв и 0,02 моль альдегида Шг добавляют смесь 0,003 моль пиперидина, 0,0025 моль ледяной  $\text{AcOH}$  и 1,5 мл бензола. Реакционную массу выдерживают 3 сут при температуре 4 °С, затем разбавляют эфиром (15 мл) и бензолом (10 мл), промывают водой. Органический слой высушивают прокаленным  $\text{MgSO}_4$  и упаривают. Продукт VIе выделяют кристаллизацией из эфира. Аналогично получают соединения VIз, VIIж, к, м (см. табл. 2 и 3).

**Соединение VIIж.** Найдено, %: С 63,20; Н 5,37; N 5,75.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 63,20; Н 5,27; N 5,67.

**3,6-Диметил-5-карбометокси-2-(пиридил-2)пиран (VIIв), 3,6-диметил-5-карбометокси-2-(пиридилен)пиран (IXa).** К смеси 0,02 моль кетозфира IVa и 0,02 моль альдегида Шз добавляют смесь 0,003 моль пиперидина, 0,0025 моль ледяной  $\text{AcOH}$  и 1,5 мл бензола. Реакционную массу выдерживают 8 сут при комнатной температуре, далее обрабатывают, как описано выше для соединения VIе. После упаривания 1/5 часть остатка подвергают хроматографии на пластинке

Silufol UV-254 в системе хлороформ—этилацетат, 15 : 7, элюент эфир. Выделяют пиран VIIa в виде густого масла. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ): 210 (14000), 250 (5700), 318 (3300). Основную часть остатка после удаления растворителя перегоняют в вакууме. Получают соединение IXa (выход 39%).  $T_{\text{кип}}$  110...120 °C (0,03 мм рт. ст.).  $T_{\text{пл}}$  102...103 °C (из эфира). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ): 243 (32000). Масс-спектр:  $M^+$  245. Найдено, %: C 68,25; H 6,12; N 5,94.  $C_{14}H_{15}NO_3$ . Вычислено, %: C 68,55; H 6,13; N 5,71.

Аналогично получают 3,6-диметил-5-карбозтокси-2-(пирилиден)пиран IXb из альдегида IIIз и кетозфира IVб. Выход 31%.  $T_{\text{кип}}$  115...120 °C (0,3 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1,5776. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ): 245 (38200). Масс-спектр:  $M^+$  259.

Метилловый эфир  $\alpha$ -ацетил- $\delta$ -(пиридил-2)бутадиенкарбоновой кислоты (VIд), 6-метил-5-карбометокси-2-(пирилиден)пиран (IXв). К охлажденной до 0 °C смеси 0,02 моль кетозфира IVa и 0,02 моль альдегида IIIв добавляют смесь 0,0015 моль пиперидина, 0,0013 моль ледяной  $AsON$  и 1,5 мл бензола. Реакционную массу выдерживают 5 сут при 4 °C и обрабатывают как в предыдущем опыте. Выделяют соединение VIд в виде густого масла (УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ): 330 (20800)) и соединение IXв. Выход 12%.  $T_{\text{кип}}$  140...145 °C (0,47 мм рт. ст.).  $n_D^{20}$  1,601.  $T_{\text{пл}}$  47...51 °C. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ): 238 (33300). Масс-спектр:  $M^+$  231. Найдено, %: C 67,20; H 5,67; N 6,05.  $C_{13}H_{13}NO_3$ . Вычислено, %: C 67,53; H 5,63; N 6,06.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1970. — № 10. — С. 2318.
2. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Зарилова М. Ш., Кучеров В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — № 10. — С. 2356.
3. Прокофьев Е. П., Красная Ж. А., Литвак К. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1979. — № 4. — С. 766.
4. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1979. — № 4. — С. 816.
5. Красная Ж. А., Богданов В. С., Бурова С. А., Смирнова Ю. В. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1995. — № 11. — С. 2212.
6. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Яковлев И. П., Лубуж Е. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 10. — С. 2325.
7. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С., Дворников А. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 6. — С. 1323.
8. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С., Дворников А. С. // ХГС. — 1988. — № 10. — С. 1325.
9. Пономарев А. А. // Синтезы и реакции фурановых веществ. — Изд-во Саратовского ун-та, 1960. — С. 51, 53.
10. Keskin H., Miller R. E., Nord F. F. // J. Org. Chem. — 1951. — Vol. 16. — P. 199.
11. Крышталъ Г. В., Жданкина Г. М., Серебряков Э. П. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 1325.
12. Hagedorn J., Hohler W. // Angew. Chem. — 1975. — Bd 87. — S. 486.
13. Лейтис Л. Я., Рубина К. И., Гольдберг Ю. Ш., Янсоне Д. И., Шиманская М. В. // Изв. АН Латв ССР. Сер. хим. — 1980. — № 4. — С. 469.
14. Carsky P., Hunig S., Stemmler J., Scheutzw D. // App. — 1980. — N 2. — S. 291.
15. Wittig G., Frommelt H. D. // Chem. Ber. — 1964. — Bd 97. — S. 3548.
16. Прокофьев Е. П., Красная Ж. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 5. — С. 1011.
17. Богданов В. С., Уграк Б. И., Красная Ж. А., Стыценко Т. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 2. — С. 356.
18. Богданов В. С., Красная Ж. А., Стыценко Т. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 6. — С. 1304.
19. Douglass J. E., Wesolksy J. M. // J. Org. Chem. — 1971. — Vol. 36. — P. 1165.
20. Pollak A., Stanovnik B., Tisler M., Venetic-Fortuna J. // Monatsh. Chem. — 1975. — Bd 106. — S. 473.
21. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Богданов В. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 8. — С. 1815.