

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОСОБЕННОСТИ ОСНОВНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
1-ВИНИЛ-4,5-ДИГИДРО-1*H*-БЕНЗО[*g*]ИНДОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДА
С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Ключевые слова: ацетилен, пирролкарбальдегид, прототропная перегруппировка, супероснования.

Современная химия пирролкарбальдегидов является одним из фундаментальных направлений тонкого органического синтеза. Пирролкарбальдегиды используют как строительные блоки в синтезе порфиринов [1, 2], лигандов для металлокомплексов [3, 4], лекарственных средств [5], прекурсоров оптоэлектронных материалов [6–8]. Трансформацией пирролкарбальдегидов получают карболины [9], цианопирролы [10], дивинилпирролы [11]. Большой синтетический потенциал карбонильной группы в сочетании с биологической важностью пирролов поддерживает постоянный интерес к этому классу соединений.

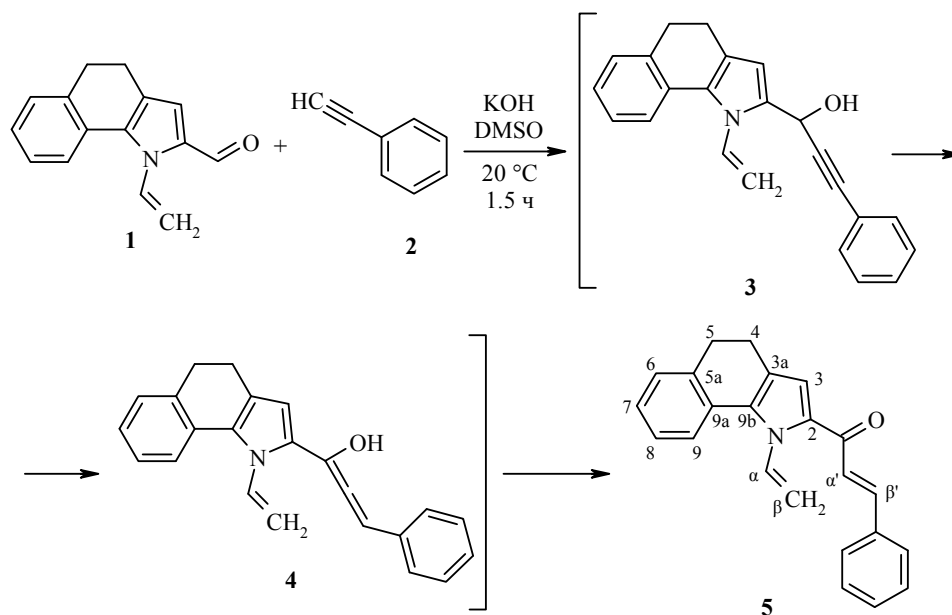
Недавно был разработан препаративный метод получения 1-винилпиррол-2-карбальдегидов формилированием 1-винилпирролов [12, 13], легко получаемых из кетонов (через кетоксимы) и ацетилена [14, 15].

Известно, что альдегиды реагируют с ацетиленами в присутствии оснований, образуя вторичные ацетиленовые спирты (реакция Фаворского) [16, 17]. Однако примеры этинирования пирролкарбальдегидов ацетиленами в литературе отсутствуют. Использование 1-винилпиррол-2-карбальдегидов в качестве стартового материала в синтезе ацетиленовых спиртов могло бы ещё более расширить их синтетический потенциал за счёт комбинации в одной молекуле этинилкарбинольного и винилпиррольного фрагментов.

Проводя исследования в этом направлении, мы обнаружили, что 1-винил-4,5-дигидро-1*H*-бензо[*g*]индол-2-карбальдегид (**1**) реагирует с фенилацетиленом (**2**) в суспензии КОН–ДМСО (20 °С, 1.5 ч), образуя вместо ожидаемого ацетиленового спирта **3** α,β -этиленовый кетон **5** *E*-конфигурации (неоптимизированный выход 24%).

Следует отметить, что кетон **5** был выделен исключительно в виде *E*-изомера: аналогичный продукт *Z*-конфигурации не был зафиксирован (ЯМР спектроскопией, ГЖХ) даже в реакционной смеси.

Образование кетона **5**, очевидно, начинается с нуклеофильного присоединения фенилацетилена (**2**) к карбонильной группе пирролкарбальдегида **1** с образованием вторичного ацетиленового спирта **3**, который прототропно (через алленовый спирт **4**) перегруппировывается в α,β -этиленовый кетон **5**.



В литературе описаны примеры основно-каталитической изомеризации пропаргиловых спиртов ароматического ряда (в т. ч. образующихся *in situ* [18–19]) в α,β -ненасыщенные кетоны [20–24]. Однако в химии пиррола эта реакция до сих пор неизвестна.

Найденная реакция, по-видимому, может послужить основой для разработки препаративно приемлемого стереоселективного метода получения неизвестных до настоящего времени 1-винилпирролил(индолил)стирилкетонов – перспективных строительных блоков для дизайна новых функционализированных пирролов и индолов. Такой синтез расширяет препаративные возможности доступных 1-винилпиррол-2-карбальдегидов, а также дополняет химию пиррола и ацетилена.

ИК спектр записан на спектрометре Bruker Vertex 70. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Отнесения сигналов выполнено с использованием методик 2D ЯМР спектроскопии COSY, NOESY, HSQC и HMBC. Элементный анализ выполнен на приборе Flash EA 1112. Температура плавления определена на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A.

(E)-1-(1-Винил-4,5-дигидро-1H-бензо[g]индол-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (5). 0.22 г (0.99 ммоль) пирролкарбальдегида **1**, 0.10 г (0.99 ммоль) фенилацетилена (**2**), 0.06 г (0.92 ммоль) $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл ДМСО перемешивают 1.5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют водой (20 мл), нейтрализуют NH_4Cl , экстрагируют Et_2O (7×5 мл). Эфирный экстракт промывают водой (3×5 мл), сушат над MgSO_4 (~12 ч). После удаления эфира получают 0.30 г коричневой смолообразной массы, из которой колоночной хроматографией (основный Al_2O_3 (pH 8.25), элюент гексан–диэтиловый эфир, 10:1) выделяют чистый кетон **5**. Выход 0.08 г (24%). Оранжевые кристаллы, т. пл. 38–40 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3435, 3105, 3080, 3057, 2929, 2895, 2849, 1646, 1590, 1539, 1495, 1465, 1428, 1356, 1301, 1199, 1172, 1152, 1128, 1109, 1068, 994, 974, 901, 764, 742, 684, 573. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.75–7.77 (1H, м, H-9); 7.74 (1H, д, д, $^3J = 15.7$, $^3J = 8.1$, α -CH); 7.73 (1H, д, $^3J = 15.8$, β' -CH); .58–7.61 (2H, м, H-2,6 Ph); 7.36–7.39 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.37 (1H, д, $^3J = 15.8$, α' -CH); 7.25–7.26 (1H, м, H-6); 7.16–7.18 (1H, м, H-7); 7.14–7.13 (2H, м, H-4 Ph, H-8);

7.03 (1H, с, H-3); 5.28 (1H, д, $^3J = 8.1$) и 5.15 (1H, д, $^3J = 15.7$, β -CH₂); 2.91 (2H, т, $^3J = 7.7$, 4-CH₂); 2.67 (2H, т, $^3J = 7.7$, 5-CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 176.8 (C=O); 141.6 (C- β'); 138.3 (C-9a); 136.6 (C-2); 135.4 (C- i); 134.6 (C-9b); 134.4 (C- α); 130.0 (C- p); 128.9 (C- m); 128.6 (C-6); 128.3 (C- o); 128.1 (C-5a); 127.2 (C-8); 126.1 (C-7); 124.7 (C-3a); 124.5 (C-9); 123.9 (C- α'); 118.0 (C-3); 113.5 (C- β); 30.7 (C-5); 22.1 (C-4). Найдено, %: C 85.19; H 6.05; N 4.08. C₂₃H₁₉NO. Вычислено, %: C 84.89; H 5.89; N 4.30.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Furuta, H. Maeda, T. Furuta, A. Osuka, *Org. Lett.*, **2**, 187 (2000).
2. A. Wiehe, C. Ryppa, M. O. Senge, *Org. Lett.*, **4**, 3807 (2002).
3. L.-Y. Yang, Q.-Q. Chen, G.-Q. Yang, J.-S. Ma, *Tetrahedron*, **59**, 10037 (2003).
4. L. Yang, Y. Zhang, Q. Chen, J.-S. Ma, *Monatsch. Chem.*, **135**, 223 (2004).
5. J. T. Hunt, T. Mitt, R. Borzilleri, J. Gullo-Brown, J. Fargnolli, B. Fink, W.-C. Han, S. Mortillo, G. Vite, B. Wautlet, T. Wong, C. Yu, X. Zheng, R. J. Bhide, *J. Med. Chem.*, **47**, 4054 (2004).
6. W. G. O'Neal, W. P. Roberts, I. Ghosh, H. Wang, P. A. Jacobi, *J. Org. Chem.*, **71**, 3472 (2006).
7. D. Gerlach, E. Brendler, T. Heine, J. Wagler, *Organometallics*, **26**, 234 (2007).
8. J.-P. Tremblay-Morin, S. Faure, D. Samar, C. Stern, R. Guilard, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, **44**, 2836 (2005).
9. H. Zhang, R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **67**, 7048 (2002).
10. П. А. Павлов, *Журн. орган. химии*, **37**, 1376 (2001).
11. R. Settambolo, M. Marani, A. Caiazzo, *J. Org. Chem.*, **63**, 10022 (1998).
12. A. I. Mikhaleva, A. B. Zaitsev, A. V. Ivanov, E. Yu. Schmidt, A. M. Vasil'tsov, B. A. Trofimov, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3693 (2006).
13. A. I. Mikhaleva, A. V. Ivanov, E. V. Skital'tseva, I. A. Ushakov, A. M. Vasil'tsov, B. A. Trofimov, *Synthesis*, 587 (2009).
14. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилпирролы*, Наука, Новосибирск, 1984.
15. В. А. Трофимов, А. И. Михалева, E. Yu. Schmidt, L. N. Sobenina, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **99**, 209 (2010).
16. А. Е. Фаворский, М. П. Скосаревский, *ЖРХО*, **32**, 652 (1900).
17. В. А. Трофимов, *Curr. Org. Chem.*, **6**, 1121 (2002).
18. T. Ishiwaka, T. Mizuta, K. Hagiwara, T. Aikawa, T. Kudo, S. Saito, *J. Org. Chem.*, **68**, 3702 (2003).
19. M. Sun, Q. Shi, G. Huang, Y. Liang, Y. Ma, *Synthesis*, 2482 (2005).
20. K. Tanaka, T. Shoji, *Org. Lett.*, **7**, 3561 (2005).
21. J. P. Sonye, K. Koide, *Synth. Commun.*, **36**, 599 (2006).
22. K. Tanaka, T. Shoji, M. Hirano, *Eur. J. Org. Chem.*, 2687 (2007).
23. J. P. Sonye, K. Koide, *J. Org. Chem.*, **72**, 1846 (2007).
24. Y. Watanabe, T. Yamazaki, *J. Org. Chem.*, **76**, 1957 (2011).

**Е. Ю. Шмидт, И. А. Бидусенко, Н. И. Процук, И. А. Ушаков,
А. В. Иванов, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов***

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

Поступило 22.12.2011
После доработки 2.05.2012