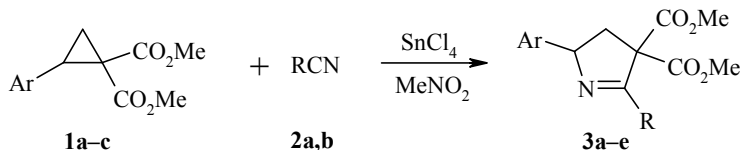


ПЕРВЫЙ СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-5-АРИЛ-3,3-БИС(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)- 4,5-ДИГИДРОПИРРОЛОВ

Ключевые слова: донорно-акцепторные циклопропаны, нитрилы, Δ^1 -пирролины, циклоприсоединение.

Донорно-акцепторные циклопропаны привлекают к себе большое внимание благодаря высокой реакционной способности, в том числе в реакциях циклоприсоединения [1–3]. До настоящего времени циклоприсоединение таких циклопропанов к нитрилам было изучено только для 2-алкоксициклопропанкарбоксилатов [4–8]. В присутствии Me_3SiOTf они образуют аддукты, склонные в условиях реакции отщеплять молекулу спирта с образованием пирролов [5–8]. Согласно данным работы [5], другие циклопропаны с нитрилами не реагируют.



1a, 3a,d Ar = Ph; **1b, 3b** Ar = 4-BrC₆H₄; **1c, 3c,e** Ar = 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂;
2a, 3a,c R = Me; **2b, 3b,d,e** R = Et

Мы изучили реакцию 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **1a–c** с нитрилами **2a,b** и нашли, что при проведении реакции в нитрометане и катализе SnCl₄ они образуют Δ¹-пирролины **3a–e**.

ИК спектры зарегистрированы на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно) в растворе CDCl₃; химические сдвиги измерены относительно сигналов растворителя (¹H: δ 7.26 м. д., ¹³C: δ 77.13 м. д.). Масс спектры (ЭУ, 70 эВ) получены на приборе Finnigan SSQ7000 GC-MS.

2-Арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты **1** синтезировали согласно методике [9].

Δ¹-Пирролины 3a–e. К раствору 3.75 ммоль нитрила **1** и 0.75 ммоль циклопропана **2** в 18 мл MeNO₂ добавляют 1.5 ммоль SnCl₄ в 2 мл MeNO₂. Реакционную смесь перемешивают 3 ч в атмосфере аргона при 55 °С, выливают в раствор соды (50 мл), экстрагируют хлористым метиленом (3 × 40 мл). Объединенный органический слой промывают раствором трилона В (3 × 20 мл), водой (3 × 20 мл), сушат безводным Na₂SO₄. Растворитель упаривают. Продукт реакции выделяют методом колоночной хроматографии на SiO₂.

Диметилловый эфир 2-метил-5-фенил-4,5-дигидропиррол-3,3-дикарбоновой кислоты (3a). Выход 74%. Бесцветное масло. *R_f* 0.31 (петролейный эфир – этилацетат, 4 : 1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1740 (C=O), 1670 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.31 (3H, д, ²*J* = 2.3, CH₃); 2.37 (1H, д. д, ²*J* = 13.5, ³*J* = 8.1, CH₂); 3.16 (1H, д. д, ²*J* = 13.5, ³*J* = 7.3, CH₂); 3.76 (3H, с, OCH₃); 3.82 (3H, с, OCH₃); 5.12 (1H, д. д. д, ³*J* = 8.1, ³*J* = 7.3, ⁵*J* = 2.3, CHAr); 7.24–7.29 (3H, м, Ar); 7.30–7.37 (2H, м, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (*J*, Гц): 18.17 (¹*J*_{CH} = 128, CH₃); 42.62 (¹*J*_{CH} = 137, CH₂); 53.05 (¹*J*_{CH} = 136, CH₃O); 53.18 (¹*J*_{CH} = 136, CH₃O); 72.19 (C); 73.63 (¹*J*_{CH} = 140, CHAr); 126.52 (2CH, Ar); 127.26 (CH, Ar); 128.54 (2CH, Ar); 142.30 (C, Ar); 168.24 (C); 168.38 (C); 169.23 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 275 [M⁺] (33), 215 (100), 203 (15), 184 (15), 170 (38), 131 (42), 130 (42), 121 (24), 115 (32). Найдено, %: C 65.30; H 6.15; N 4.92. C₁₅H₁₇NO₄. Вычислено, %: C 65.44; H 6.22; N 5.09.

Диметилловый эфир 5-(4-бромфенил)-2-этил-4,5-дигидропиррол-3,3-дикарбоновой кислоты (3b). Выход 64%. Бледно-желтое масло. *R_f* 0.50 (петролейный эфир – этилацетат, 4 : 1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.22 (3H, т, ³*J* = 7.3, CH₃); 2.27 (1H, д. д, ²*J* = 13.4, ³*J* = 8.1, CH₂); 2.50–2.60 (2H, к. д, ³*J* = 7.3, ⁵*J* = 2.3, CH₂Me); 3.10 (1H, д. д, ²*J* = 13.4, ³*J* = 7.3, CH₂); 3.70 (3H, с, OCH₃); 3.76 (3H, с, OCH₃); 5.04 (1H, д. д. д, ³*J* = 8.1, ³*J* = 7.3, ⁵*J* = 2.3, CHAr); 7.12 (2H, д, ³*J* = 8.0, Ar); 7.40 (2H, д, ³*J* = 8.0, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 10.89 (CH₃); 24.88 (CH₂Me); 42.70 (CH₂); 53.10 (2CH₃O); 72.19 (C); 72.80 (CHAr); 120.99 (C, Ar); 128.29 (2CH, Ar); 131.54 (2CH, Ar); 141.72 (C, Ar); 168.39 (CO₂Me); 168.88 (CO₂Me); 173.29 (C=N). Найдено, %: C 52.46; H 4.78; N 3.98. C₁₆H₁₈BrNO₄. Вычислено, %: C 52.19; H 4.93; N 3.80.

Диметилловый эфир 2-метил-5-(3,4,5-триметоксифенил)-4,5-дигидропиррол-3,3-дикарбоновой кислоты (3c). Выход 89%. Бесцветное масло. *R_f* 0.64 (эфир). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.20 (3H, уш. с, CH₃); 2.38 (1H, д. д, ²*J* = 13.6, ³*J* = 8.1, CH₂); 3.16 (1H, д. д, ²*J* = 13.6, ³*J* = 7.1, CH₂); 3.69 (3H, с, OCH₃); 3.71 (3H, с, OCH₃); 3.73 (3H, с, OCH₃); 3.76 (6H, с, 2OCH₃); 4.95 (1H, уш. д. д, ³*J* = 7.1, ³*J* = 8.1, CHAr); 6.41 (2H, с, 2CH, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 18.11 (CH₃); 42.29 (CH₂); 53.06 (CO₂CH₃); 53.17 (CO₂CH₃); 55.95 (2OCH₃); 60.64 (OCH₃); 72.02 (C); 73.66 (CH); 103.53 (2CH); 136.94 (C); 137.90 (C); 153.23 (2C); 168.08 (CO₂Me); 168.58 (CO₂Me); 169.14 (C=N). Найдено, %: C 59.21; H 6.32; N 3.75. C₁₈H₂₃NO₇. Вычислено, %: C 59.17; H 6.34; N 3.83.

Диметилловый эфир 5-фенил-2-этил-4,5-дигидропиррол-3,3-дикарбоновой кислоты (3d). Выход 65%. Бледно-желтое масло. R_f 0.45 (петролейный эфир – этилацетат, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (C=O), 1660 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.28 (3H, т, $^3J = 7.3$, CH_3); 2.38 (1H, д. д, $^2J = 13.4$, $^3J = 7.9$, CH_2); 2.62 (2H, к. д, $^3J = 7.3$, $^5J = 2.3$, CH_2Me); 3.16 (1H, д. д, $^2J = 13.4$, $^3J = 7.1$, CH_2); 3.76 (3H, с, OCH_3); 3.82 (3H, с, OCH_3); 5.43 (1H, д. д. д, $^3J = 7.9$, $^3J = 7.3$, $^5J = 2.3$, CHAr); 7.24–7.28 (3H, м, Ar); 7.32–7.37 (2H, м, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.96 (CH_3); 24.89 (CH_2Me); 42.99 (CH_2); 53.01 (CH_3O); 53.15 (CH_3O); 72.23 (C); 73.58 (CHAr); 126.55 (2CH, Ar); 127.25 (CH, Ar); 128.52 (2CH, Ar); 142.60 (C, Ar); 168.61 (CO_2Me); 169.41 (CO_2Me); 172.75 (C=N). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 289 [M^+] (64), 274 (8), 230 (41), 229 (100), 170 (88), 145 (56), 121 (51), 115 (57). Найдено, %: C 66.47; H 6.84; N 4.82. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 66.42; H 6.62; N 4.84.

Диметилловый эфир 5-(3,4,5-триметоксифенил)-2-этил-4,5-дигидропиррол-3,3-дикарбоксилат (3e). Выход 72%. Оранжевое масло. R_f 0.58 (эфир). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.28 (3H, т, $^3J = 7.3$, CH_3); 2.38 (1H, д. д, $^2J = 13.4$, $^3J = 8.0$, CH_2); 2.58–2.81 (2H, м, CH_2Me); 3.15 (1H, д. д, $^2J = 13.4$, $^3J = 7.4$, CH_2); 3.78 (3H, с, OCH_3); 3.83 (6H, с, OCH_3); 3.86 (6H, с, OCH_3); 5.02–5.08 (1H, м, CHAr); 6.49 (2H, с, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.01 (CH_3); 24.89 (CH_2Me); 42.74 (CH_2); 53.18 (CH_3O); 56.08 (3 CH_3O); 60.81 (CH_3O); 72.17 (C); 73.75 (CHAr); 103.64 (2CH); 137.19 (C); 138.25 (C); 153.33 (2C); 168.54 (CO_2Me); 169.46 (CO_2Me); 172.82 (C=N). Найдено, %: C 59.90; H 6.75; N 3.71. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_7$. Вычислено, %: C 60.15; H 6.64; N 3.69.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.-U. Reissig, R. Zimmer, *Chem. Rev.*, **103**, 1151 (2003).
2. M. Yu, B. L. Pagenkopf, *Tetrahedron*, **61**, 321 (2005).
3. F. De Simone, J. Waser, *Synthesis*, 3353 (2009).
4. M. Yu, B. L. Pagenkopf, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8122 (2003).
5. M. Yu, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.*, **5**, 5099 (2003).
6. M. Yu, G. D. Pantos, J. L. Sessler, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.*, **6**, 1057 (2004).
7. C. L. Morales, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.*, **10**, 157 (2008).
8. B. Bajtos, B. L. Pagenkopf, *Eur. J. Org. Chem.*, 1072 (2009).
9. E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1353 (1965).

**А. О. Чагаровский, Е. М. Будынина, О. А. Иванова,
И. В. Трушков***

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва 119991, Россия
e-mail: itrushkov@mail.ru

Поступило 20.11.2009