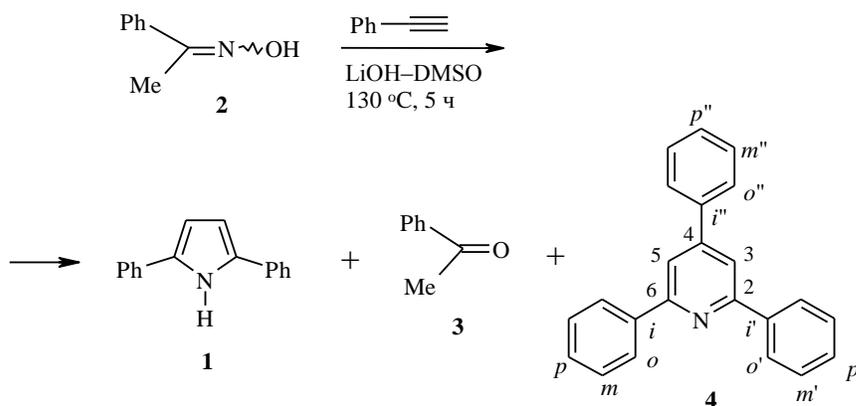


НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ 2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНА В СИНТЕЗЕ 2,5-ДИФЕНИЛПИРРОЛА ИЗ АЦЕТОФЕНОКСИМА И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Ключевые слова: ацетофеноноксим, 2,5-дифенилпиррол, 2,4,6-трифенилпиридин, фенилацетилен.

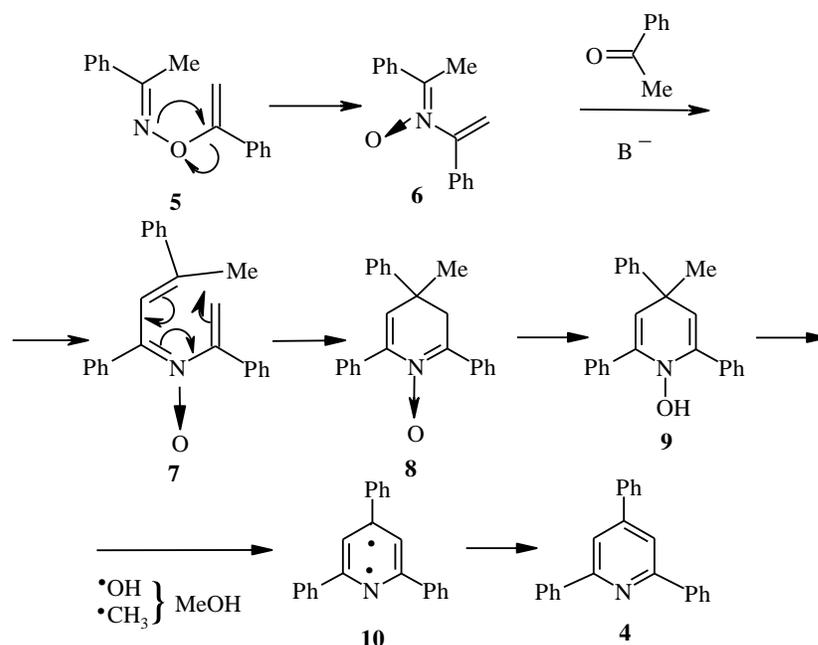
Синтез 2,5-дифенилпиррола **1** [1, 2] (в особых случаях 2,4-дифенилпиррола [3]) из ацетофеноноксима **2** и фенилацетилена в суперосновных системах MOH–DMCO (M = Li, Na, K) по реакции Трофимова, несмотря на невысокие выходы целевого продукта, приобрел препаративную значимость, так как получаемый пиррол является перспективным полупродуктом. Дальнейшая оптимизация синтеза предполагает установление строения образующихся побочных продуктов, сокращение их числа и количества. Однако к настоящему времени известно только, что в ходе реакции образуется значительное количество ацетофенона **3** [1], который по существу не является побочным продуктом, так как может быть снова (после оксимирования) использован в том же синтезе. Другие компоненты реакционной смеси до сих пор не идентифицированы.

При изучении этой реакции в системе LiOH–DMCO (мольное соотношение 1:1, 130 °С, 5 ч) наряду с ожидаемыми 2,5-дифенилпирролом **1** и ацетофеноном **3** мы неожиданно выделили 2,4,6-трифенилпиридин (**4**) (выход 2.5%).



Промежуточный О-винилоксим **5** перегруппировывается в нитрон **6** [4], который далее конденсируется с ацетофеноном **3**, образуя триеновый нитрон **7**. Электроциклизация последнего приводит к дигидропиридин-N-оксиду **8**, который перегруппировывается в N-гидроксидигидропиридин **9**. В результате 1,4-отщепления метанола через 1,4-бирадикал **10** (аналог 1,4-бензоидного бирадикала Бергмана [5, 6]) соединение **9** превращается в пиридин **4**. Примеры ароматизации дигидропиридинов с отщеплением метанола известны [7, 8].

Образование пиридина **4** можно представить следующей схемой:



Обнаруженная реакция дополняет фундаментальную химию оксимов и ацетилена, что, возможно, будет стимулировать дальнейшие синтетические изыскания в этом направлении.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N регистрировали на спектрометре Bruker 400DPX (400, 100 и 40 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.), ИК – спектр на приборе Bruker ISF-25. Масс-спектр получали на Shimadzu QP5050-A.

Синтез 2,5-дифенилпиррола 1, ацетофенона 3 и 2,4,6-трифенилпиридина (4). Смесь 5.00 г (37 ммоль) ацетофеноноксима 2 и 4.16 г (42 ммоль) фенилацетилена растворяют в 50 мл ДМСО и добавляют 0.88 г (37 ммоль) LiOH. Нагревают 5 ч при 130 °С. Реакционную смесь охлаждают и разбавляют 100 мл воды, экстрагируют диэтиловым эфиром (5 × 25 мл), эфирные вытяжки промывают водой, сушат над K_2CO_3 . После удаления эфира остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент гексан–диэтиловый эфир с градиентом от 1:0 до 1:1). Выделяют 1.08 г (13.3%) 2,5-дифенилпиррола 1, 1.24 г (28.0%) ацетофенона 3 и 0.28 г (2.5%) пиридина 4.

2,4,6-Трифенилпиридин (4). Кристаллы бледно-желтого цвета. Т. пл. 132–134 °С (из гексана, 135–136 °С [9]). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1594, 1550, 1527, 1494, 1398, 1361, 865, 757, 692. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.20 (4H, м, H-*o'*); 7.88 (2H, с, H-3,5); 7.74 (2H, м, H-*o''*); 7.54–7.43 (9H, м, H-*m',p'*, H-*m'',p''*). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 157.59 (C-2,6); 150.27 (C-4); 139.68 (C-*i*, C-*i'*); 139.17 (C-*i''*); 129.18, 129.10, 129.04, 128.99 (C-*p''*, C-*p'*, C-*p*, 2C-*m''*); 128.77 (2C-*m'*, 2C-*m*); 127.36, 127.26, 127.20 (2C-*o''*, 2C-*o'*, 2C-*o*); 117.18 (C-3,5). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –83 (N-1). Масс-спектр, m/z : 307. Найдено, %: С 89.79; Н 5.55; N 4.58. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$. Вычислено, %: С 89.87; Н 5.57; N 4.56.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. V. Petrova, L. N. Sobenina, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *ARKIVOC*, iv, 14 (2009).
2. О. В. Петрова, М. В. Маркова, Л. Н. Собенина, Л. В. Морозова, А. И. Михалева, С. Х. Хьюн, Б. А. Трофимов, *Изв. АН*, 115 (2009).
3. М. А. Юровская, А. З. Афанасьев, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 1077 (1984). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 875 (1984)].
4. H. Irie, I. Katayama, Y. Mizuno, *Heterocycles*, **12**, 771 (1979).
5. R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 660 (1972).
6. И. А. Маретина, Б. А. Трофимов, *Успехи химии*, **75**, 1 (2006).
7. Н. А. Недоля, Л. Брандсма, Н. И. Шляхтина, С. В. Федоров, *ХГС*, 707 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 622 (2002)].
8. N. A. Nedolya, N. I. Schlyakhtina, L. V. Klyba, I. A. Ushakov, S. V. Fedorov, L. Brandsma, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9679 (2002).
9. M. Borthakur, M. Dutta, S. Gogoi, R. C. Boruah, *Synlett*, **20**, 3125 (2008).

Е. Ю. Шмидт, Н. В. Зорина, И. А. Ушаков,

Е. В. Скитальцева, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов*

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

Поступило
29.04.2009

ХГС. – 2009. – № 7.– С. 1089