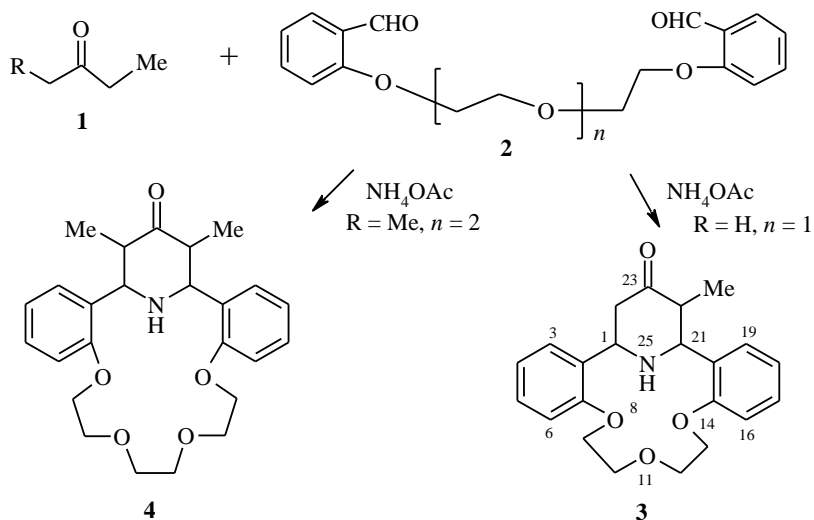


О СИНТЕЗЕ ДИБЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ γ -ПИПЕРИДОНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Ключевые слова: диалкилкетоны, дибензопиперидино-14(17)-азакраун-4(5) эфиры, 2-[2-[2-(2-формилфенокси)этокси]этокси}бензальдегид, производные γ -пиперидона, реакция Петренко–Критченко.

Замещенные γ -пиперидоны перспективны для синтеза на их основе различных гетероциклов [1] и биологически активных соединений [2]. В частности, до сих пор не получены азакраун-эфиры, включающие пиперидоновый фрагмент. В то же время, сочетание подобных фрагментов в одной молекуле весьма интересно в плане изучения их взаимного влияния на комплексообразование, реакционную способность γ -пиперидоновой части молекулы, а также на усиление потенциала биоактивности разно-образных производных. В этой связи мы задались целью синтезировать 2,6-диарилзамещенные γ -пиперидоны, в которых арильные фрагменты связаны между собой полиэтиленоксидной цепочкой. Однако попытки синтеза 2,6-ди(2-гидроксифенил)пиперидонов по методу Петренко–Критченко (конденсацией диалкилкетонов **1** с салициловым альдегидом [3]) и их последующего превращения в азакраун-эфиры (этерификацией по методу Педерсена [4]) оказались неэффективными в связи с очень низкими выходами. Поэтому для достижения цели было решено испытать иной подход – прямую конденсацию диалкилкетонов **1** с полиэфирами **2** в присутствии ацетата аммония.



В результате этого приема удалось получить желаемые азакраун-эфиры **3** и **4**, с выходом 40 и 26% соответственно. Их строение подтверждено данными спектров ЯМР, масс-спектрометрии и РСА (данные РСА будут опубликованы в отдельном сообщении). Таким образом, разработан препаративный метод синтеза первых представителей дибензопиперидино-14-азакраун-4- и дибензопиперидино-17-азакраун-5-эфиров, что позволяет начать изучение их химических свойств, комплексообразующей способности и синтеза потенциально биологически активных производных этой новой группы азакраун-эфиров.

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС, масс-спектры (ЭУ) – на масс-спектрометре Finnigan MAT Incos 50 (70 эВ).

22-Метил-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоза-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-23-он (3). Раствор 5 г (16 ммоль) эфира **2** ($n = 1$), 1.3 г (16 ммоль) бутан-2-она (**1**, $R = \text{H}$) и 1.57 г (20 ммоль) ацетата аммония в смеси 15 мл EtOH и 3 мл AcOH кипятят 5 ч. Растворители упаривают, к остатку добавляют 50 мл насыщенного раствора соды и экстрагируют хлороформом (3×30 мл). Объединенные экстракты сушат MgSO_4 , отгоняют растворитель и остаток разделяют колоночной хроматографией на алмогеле, элюируя смесью этилацетат–гексан, 1:1. Выделяют 2.36 г (40%) соединения **3**, т. пл. 232–233 °С (из EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3302 (NH), 1696 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.82 (3H, д, $J = 5.7$, CH_3); 2.57 (2H, д, д, $J = 13.5$ и $J = 2.2$, H-24); 3.29 (1H, уш. с, NH); 3.36 (1H, м, H-22); 3.49 (1H, м, H-21); 3.84–4.25 (9H, м, H-1,9,10,12,13); 6.77 (2H, д, $J = 8.14$, H-6, 10); 6.85 (2H, уш. с, H-4,18); 7.09–7.20 (4H, м, H-3,6,17,19). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 367 [$\text{M}]^+$. Найдено, %: C 71.57; H 7.01; N 3.68. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 71.91; H 6.86; N 3.81.

25,27-Диметил-8,11,14,17-тетраокса-28-азатетрацикло-[22.3.1.0^{2,7}.0^{18,23}]октакоза-2,4,6,18(23),19,21-гексаен-26-он (4) получают аналогично из кетона **1** (R = Me) и эфира **2** (n = 2). Выход 26%. Т. пл. 168 °С (из EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.88 (6H, д, J = 6.53, CH₃); 2.81 (2H, м, H-24,27); 3.5 (1H, уш. с, NH); 3.61–3.81 (8H, м, H-10,12,13,15); 4.01–4.09 (4H, м, H-9,16); 4.39 (2H, д, J = 10.9, H-1,24); 6.76 (2H, д, J = 8.0, H-6,16); 6.94 (2H, т, J = 7.56 и J = 7.52, H-4,21); 7.14 (2H, т, J = 8.0 и J = 7.52, H-5,20); 7.53 (2H, д, J = 7.56, H-3,22). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 425 [M]⁺ (91), 424 (7), 410 (8), 397 (35), 383 (19), 368 (64), 340 (57), 310 (24), 264 (25), 161 (46), 149 (48), 131 (68), 121 (100), 119 (42), 91 (57), 77 (40). Найдено, %: С 70.13; Н 7.53; N 3.05. С₂₅H₃₁NO₅. Вычислено, %: С 70.57; Н 7.34; N 3.29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Baliah, R. Jeyaraman, L. Chandrasekaran, *Chem. Rev.*, **83**, 379 (1983).
2. А. Т. Солдатенков, А. Н. Левов, Ж. А. Мамырбекова, Н. М. Колядина, И. Г. Мобио, Ю. И. Наумов, А. И. Комарова, Ле Туан Ань, *Хим.-фарм. журн.*, **38**, 16 (2004).
3. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, с. 314.
4. М. Хираока, *Краун-соединения*, Мир, Москва, 1986, с. 363.

**А. Н. Левов, В. М. Строкина, А. И. Комарова,
Ле Туан Ань, А. Т. Солдатенков**

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117198,
e-mail: asoldatenkov@sci.rfu.edu.ru*

**Поступило в редакцию
14.05.2005**

ХГС. – 2006. – № 1. – С. 139