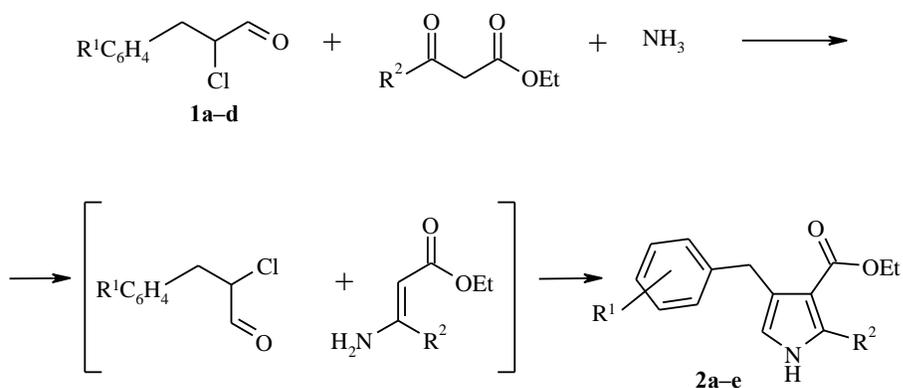


3-АРИЛ-2-ХЛОРПРОПАНАЛИ В СИНТЕЗЕ ПИРРОЛОВ ПО ГАНЧУ

Ключевые слова: 3-арил-2-хлорпропанали, пирролы, реакция Ганча, циклизации.

Взаимодействием α -галогенкарбонильных и 1,3-дикарбонильных соединений в присутствии аммиака получают пирролы по методу Ганча [1–3]. Однако круг α -галогензамещенных альдегидов, используемых в этом синтезе, весьма ограничен [1–4]. В настоящей работе показана возможность применения в этой реакции 3-арил-2-хлорпропаналей **1a–d**, полученных хлорарилрованием акролеина по Меервейну [5]. Установлено, что альдегиды **1a–d** в мягких условиях взаимодействуют с ацетоук-сусным и бензоилуксусным эфирами в присутствии аммиака с образованием этиловых эфиров 4-(R^1 -бензил)-2-метил(фенил)пиррол-3-карбоновых кислот **2a–e**. Дегидрохлорирование α -хлоральдегидов **1a–d** при этом не происходит. Пиррол образуется в результате C-алкилирования промежуточного енамина и последующей циклизации. Предложенный способ позволяет получать тризамещенные пирролы, содержащие в положении 4 бензильные заместители.



1 a $R^1 = 3\text{-Me}$, **b** $R^1 = 4\text{-Me}$, **c** $R^1 = 3\text{-Cl}$, **d** $R^1 = 4\text{-Cl}$; **2 a** $R^1 = 4\text{-Me}$, $R^2 = \text{Me}$;
b $R^1 = 3\text{-Cl}$, $R^2 = \text{Me}$; **c** $R^1 = 4\text{-Cl}$, $R^2 = \text{Me}$; **d** $R^1 = 3\text{-Me}$, $R^2 = \text{Ph}$; **e** $R^1 = 4\text{-Me}$, $R^2 = \text{Ph}$

К смеси 0.015 моль ацетоуксусного или бензоилуксусного эфира и 7 мл 25% водного аммиака в 10 мл этанола прибавляют 0.015 моль 3-арил-2-хлорпропанала **1a–d**. Оставляют на 48 ч, экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают 10% водным раствором NaOH, 5% соляной кислотой и водой. Эфир упаривают, а остаток перекристаллизовывают из смеси эфир–петролейный эфир, 1 : 1.

2-Метил-4-(4-метилбензил)-3-этоксикарбонил-1H-пиррол (2a). Выход 48%. Т. пл. 80–80.5 °С. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, DMSO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.18 (3H, т, $\underline{CH_3CH_2}$); 2.24 (3H, с, $\underline{CH_3C_6H_4}$); 2.38 (3H, с, CH_3); 3.88 (2H, с, CH_2); 4.08 (2H, к, $\underline{CH_3CH_2}$); 6.26 (1H, д, $J = 1.5$, H-5); 7.04 (4H, с, C_6H_4); 11.00 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 74.40; H 7.32; N 5.39. $C_{16}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 74.68; H 7.44; N 5.44.

2-Метил-4-(3-хлорбензил)-3-этоксикарбонил-1H-пиррол (2b). Выход 42%. Т. пл. 82–83 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.15 (3H, т, $\underline{CH_3CH_2}$); 2.38 (3H, с, CH_3); 3.93 (2H, с, CH_2); 4.08 (2H, к, $\underline{CH_3CH_2}$); 6.43 (1H, д, $J = 1.5$, H-5); 7.09–7.30 (4H, м, C_6H_4); 11.08 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 64.78; H 5.69; N 5.13. $C_{15}H_{16}ClNO_2$. Вычислено, %: C 64.87; H 5.81; N 5.04.

2-Метил-4-(4-хлорбензил)-3-этоксикарбонил-1H-пиррол (2c). Выход 44%. Т. пл. 125–126 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.15 (3H, т, $\underline{CH_3CH_2}$); 2.38 (3H, с, CH_3); 3.91 (2H, с, CH_2); 4.05 (2H, к, $\underline{CH_3CH_2}$); 6.36 (1H, д, $J = 1.5$, H-5); 7.16 (2H, д, $J = 8.1$, C_6H_4); 7.28 (2H, д, C_6H_4); 11.07 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 64.59; H 5.78; N 4.95. $C_{15}H_{16}ClNO_2$. Вычислено, %: C 64.87; H 5.81; N 5.04.

4-(3-Метилбензил)-2-фенил-3-этоксикарбонил-1H-пиррол (2d). Выход 38%. Т. пл. 114–115 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.07 (3H, т, $\underline{CH_3CH_2}$); 2.28 (3H, с, $\underline{CH_3C_6H_4}$); 3.98 (2H, с, CH_2); 4.03 (2H, к, $\underline{CH_3CH_2}$); 6.55 (1H, д, $J = 2.1$, H-5); 6.98 (1H, д, $J = 7.5$, C_6H_4); 7.03 (1H, д, $J = 8.1$, C_6H_4); 7.07 (1H, с, C_6H_4); 7.17 (1H, т, $J = 7.5$, C_6H_4); 7.30–7.52 (5H, м, C_6H_5); 11.41 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 78.71; H 6.75; N 4.45. $C_{21}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: C 78.97; H 6.63; N 4.39.

4-(4-Метилбензил)-2-фенил-3-этоксикарбонил-1H-пиррол (2e). Выход 43%. Т. пл. 125–126.5 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.04 (3H, т, $\underline{CH_3CH_2}$); 2.25 (3H, с, $\underline{CH_3C_6H_4}$); 3.95 (2H, с, CH_2); 4.02 (2H, к, $\underline{CH_3CH_2}$); 6.50 (1H, д, $J = 2.1$, H-5); 7.06 (2H, д, $J = 8.1$, C_6H_4); 7.11 (2H, д, C_6H_4); 7.28–7.49 (5H, м, C_6H_5); 11.39 (1H, ш. с, NH). Найдено, %: C 79.05; H 6.57; N 4.27.

C₂₁H₂₁NO₂. Вычислено, %: С 78.97; Н 6.63; N 4.39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Эльдерфилд, Т. Додд, в кн. *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдер-филда, Изд-во иностр. лит., Москва, 1953, **1**, 104.
2. M. W. Roomi, S. F. MacDonald, *Canad. J. Chem.*, **48**, 1689 (1970).
3. K. Kirschke, B. Costisella, M. Ramm, B. Schulz, *J. Prakt. Chem.*, **332**, 143 (1990).
4. A. W. Trautwein, R. D. Suesmuth, G. Jung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **8**, 2381 (1998).
5. Н. Д. Обушак, В. С. Матийчук, Н. И. Ганущак, *ЖОрХ*, **33**, 1081 (1997).

**В. С. Матийчук, Р. Л. Мартяк, Н. Д. Обушак,
Ю. В. Остапюк, Н. И. Пидлыпный**

*Львовский национальный университет
им. Ивана Франко, Львов 79005, Украина
e-mail: obushak@in.lviv.ua*

Поступило в редакцию 25.02.2004

ХГС. – 2004. – № 9. – С. 1401
