

А. Ю. Егорова, В. В. Нестерова

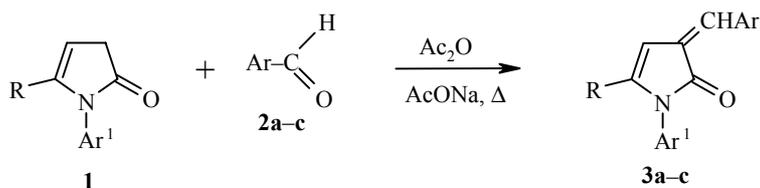
СИНТЕЗ АРИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
1-АРИЛ-3Н-ПИРРОЛ-2-ОНОВ

Аминолиз 5-арил-3-арилиден-3Н-фуран-2-онов действием ароматических аминов приводит к образованию замещенных амидов 4-оксокислот, последующая азациклизация которых осуществляется в присутствии уксусного ангидрида и приводит к образованию 1,5-диарилзамещенных 3-арилиден-3Н-пиррол-2-онов. Обсуждается механизм протекающих и альтернативных превращений.

Ключевые слова: амиды 4-оксоалкановых кислот, 5-арил(алкил)-3-арилиден-3Н-фуран-2-оны, 5-арил(алкил)-3-арилиден-3Н-пиррол-2-оны, ароматические амины, аммонолиз.

Известны многие примеры конденсации ароматических альдегидов с 5Н- и 3Н-фуран-2-онами [1–5]. В то же время взаимодействие ароматических альдегидов с их азотсодержащими аналогами – 3Н-пиррол-2-онами – описано только для N-незамещенных 5-арил(алкил)-3Н-пиррол-2-онов [6]: синтез 5-арил(алкил)-3-арилиден-3Н-пиррол-2-онов осуществлен либо аммонолизом (под действием аммиака) их O-гетероаналогов, либо взаимодействием N-незамещенных 5-арил(алкил)-3Н-пиррол-2-онов с ароматическими альдегидами.

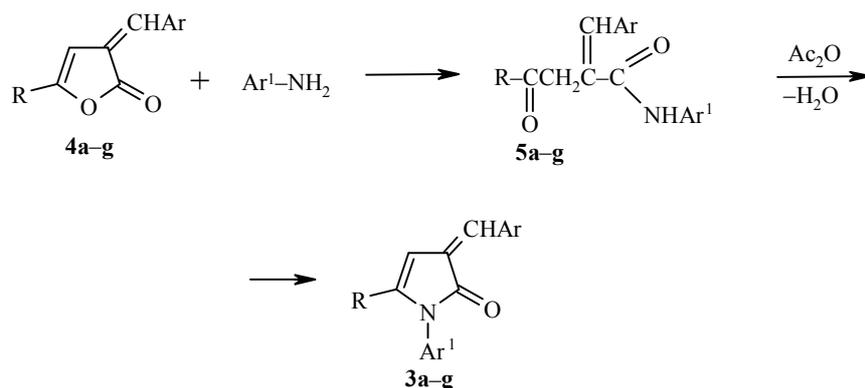
В настоящей работе изучена конденсация N-арилзамещенных 3Н-пиррол-2-она **1** с ароматическими альдегидами **2a–c**, которая требует более жестких условий, чем в случае O,S-гетероаналогов. Реакция проводилась в растворе уксусного ангидрида в присутствии безводного ацетата натрия при длительном нагревании реагентов.



2 a Ar = 2-HOC₆H₄, **b** Ar = Ph, **c** Ar = 3-O₂NC₆H₄

Как нами установлено, эта реакция протекает медленно, выходы продуктов **3a–c** не превышают 25–30%, что можно объяснить меньшей подвижностью протонов метиленового звена по сравнению с тиофен- и фуран-2-онами [7].

С целью увеличения выхода арилиденных производных **3a–c** нами предложен иной путь их получения, более удобный в препаративном отношении по сравнению с описанным выше, основанный на аминолизе соответствующих фурановых производных с последующей циклизацией образующихся 4-оксокислот [8].



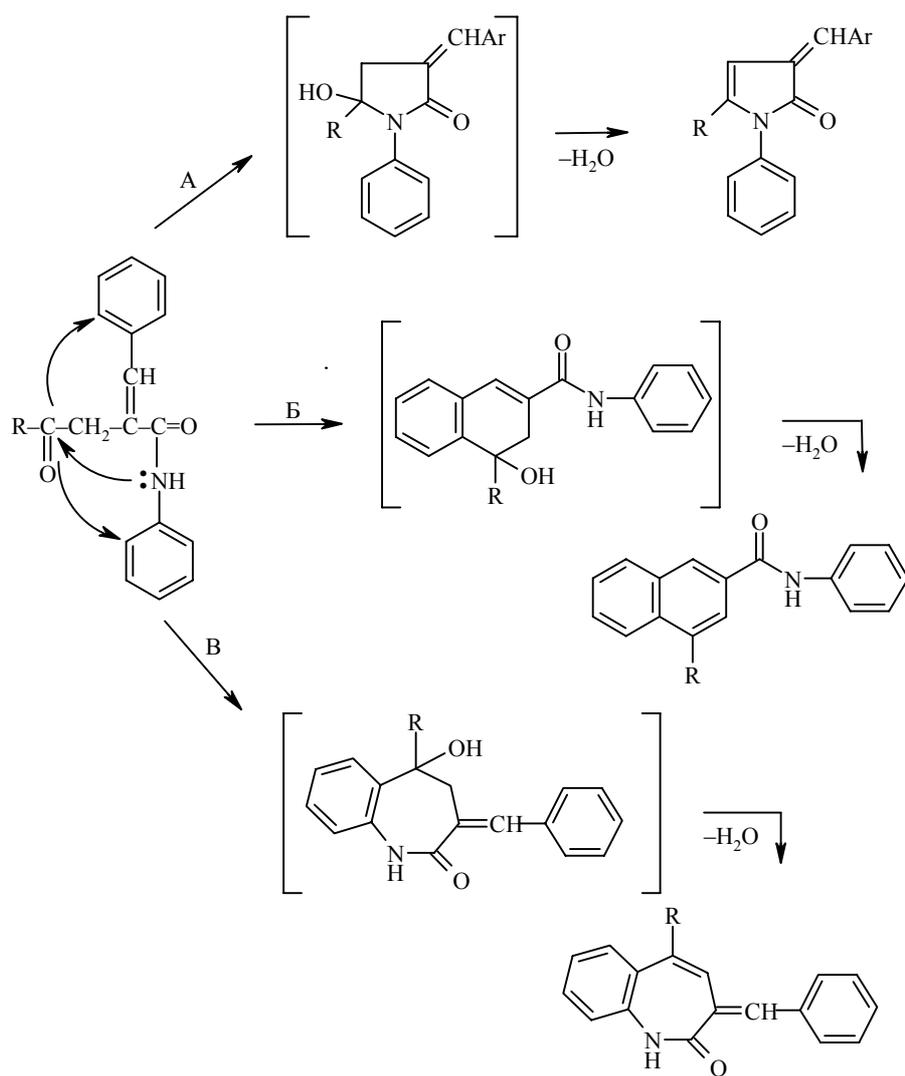
3–5 a R = Ph, Ar = 2-HOC₆H₄; **b** R = Ph, Ar = Ph; **c** R = Ph, Ar = 3-O₂NC₆H₄; **d** R = 3-MeC₆H₄, Ar = 4-MeOC₆H₄; **e** R = 4-MeC₆H₄, Ar = 3-O₂NC₆H₄; **f** R = 4-MeC₆H₄, Ar = Ph; **g** R = C₅H₁₁, Ar = 4-Me₂NC₆H₄; **3, 5 a–c, e, f** Ar¹ = 3-MeC₆H₄, **d, g** Ar¹ = Ph

В качестве исходных соединений были использованы 5-арил-3-арилиден-3Н-фуран-2-оны **4a–g**, уже имеющие арилиденный заместитель в положении 3 гетероцикла. Соединения **4a–g** получены по методике [5], разработанной нами на основе конденсации ароматических альдегидов с 4-оксоалкановыми кислотами.

Аминолиз соединений **4a–g** проводился кипячением в избытке аминирующего агента в этиловом спирте в течение 1.5–2 ч. Нами показана возможность выделения промежуточных соединений **5a–g**. Ранее [6] при взаимодействии 3-арилидензамещенных 3Н-фуран-2-онов с аммиаком подобные интермедиаты не были выделены. По-видимому, это связано с тем, что в используемых нами ароматических аминах (анилин и *n*-толуидин) атом азота обладает более низкой нуклеофильностью, чем в аммиаке. Образование амидов **5a–g** доказано данными элементного анализа и ИК спектроскопии.

Дальнейшая внутримолекулярная циклизация амидов **5a–g** осуществлялась в присутствии водоотнимающих средств, в частности уксусного ангидрида. При этом не исключалась возможность образования ряда продуктов: атака пары электронов атома азота может быть направлена на электронодефицитный атом углерода оксогруппы положения 4 с образованием 5-гидроксипирролидонов, отщепление воды от которых приводит к целевым 3-арилиден-3Н-пиррол-2-онам (путь А); другие возможные пути реакции – атака ароматических фрагментов молекулы электронодефицитным атомом углерода оксогруппы с образованием амидов нафтеновых кислот (путь Б) либо бензоазепинонов (путь В).

Путь В, вероятно, не реализуется из-за трудности замыкания семичленного цикла. Протекание реакции по пути Б затруднено в связи с пониженной электронной плотностью в ароматическом ядре из-за наличия электроноакцепторного заместителя. В действительности, реализуется лишь путь А: при кипячении амидов **5a–g** в уксусном ангидриде с количественным выходом получают целевые соединения **3a–g**.



Физико-химические характеристики амидов **5a–g** и производных пиррол-2-онов **3a–g** представлены в табл. 1.

В ИК спектрах амидов **5a–g** наблюдаются полосы поглощения в области 1685–1665 (карбонильная группа ароматических кетонов), в области 1660–1630 (амидная карбонильная группа) и в области 3320–3250 см^{-1} полоса поглощения, соответствующая группе NH (табл. 2). ИК спектры соединений **3a–g** содержат полосы поглощения амидного карбонила при 1600–1580, валентные колебания $\nu_{\text{C-H}}$ бензольного цикла в области 3080–3044, в области 1608–1606 – полосы, принадлежащие поглощению связи C=C гетероцикла, в области 1572–1525 см^{-1} – полосы соответствующие экзоциклической связи C=C.

Т а б л и ц а 1

**Физико-химические характеристики
3-арилиден-3Н-пиррол-2-онов 3а–г и амидов 5а–г**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, % (метод)
		С	Н	N		
3a	C ₂₄ H ₁₉ NO ₂	<u>82.12</u>	<u>5.23</u>	<u>4.10</u>	118–120	27 (А), 87 (Б)
		81.59	5.38	3.97		
3b	C ₂₄ H ₁₉ NO	<u>84.35</u>	<u>5.46</u>	<u>3.64</u>	134–136	30 (А), 53 (Б)
		85.45	5.63	4.15		
3c	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₃	<u>75.35</u>	<u>5.46</u>	<u>7.93</u>	127–130	25 (А), 72 (Б)
		75.00	5.21	7.29		
3d	C ₂₅ H ₂₁ NO ₂	<u>82.07</u>	<u>6.23</u>	<u>3.83</u>	158–160	73 (А)
		81.74	5.72	3.80		
3e	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₃	<u>76.14</u>	<u>5.00</u>	<u>7.45</u>	145–146	68 (А)
		75.76	5.06	7.07		
3f	C ₂₅ H ₂₁ NO	<u>85.70</u>	<u>6.15</u>	<u>4.05</u>	139–141	77 (А)
		85.47	5.98	3.99		
3g	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O	<u>80.35</u>	<u>7.86</u>	<u>7.93</u>	147–148	73 (А)
		80.00	7.78	7.78		
5a	C ₂₄ H ₂₁ NO ₃	<u>77.42</u>	<u>6.00</u>	<u>3.45</u>	162–164	67 (А)
		77.62	5.66	3.77		
5b	C ₂₄ H ₂₀ NO ₂	<u>88.12</u>	<u>6.34</u>	<u>3.94</u>	160–162	96 (А)
		88.89	6.94	4.32		
5c	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₄	<u>72.42</u>	<u>5.12</u>	<u>7.10</u>	180–182	87 (А)
		72.00	5.00	7.00		
5d	C ₂₅ H ₂₃ NO ₃	<u>77.53</u>	<u>5.60</u>	<u>3.82</u>	128–130	56 (А)
		77.92	5.98	3.64		
5e	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	<u>72.75</u>	<u>5.49</u>	<u>6.54</u>	121–123	68 (А)
		72.46	5.31	6.76		
5f	C ₂₅ H ₂₃ NO ₂	<u>81.03</u>	<u>6.09</u>	<u>3.05</u>	156–158	92 (А)
		81.30	6.23	3.79		
5g	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	<u>76.94</u>	<u>7.78</u>	<u>7.82</u>	128–130	66 (А)
		76.19	7.94	7.41		

Т а б л и ц а 2

Данные ИК спектроскопии амидов 5а–г

Соединение	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹	$\nu_{C-N} + \delta_{NH}$, см ⁻¹	ν_{NH} , см ⁻¹
5a	1685	1660	3320–3250
5b	1680	1655	3320–3260
5c	1665	1650	3330–3200
5d	1665	1630	3330–3250
5e	1670	1630	3330–3200
5f	1665	1635	3320–3250
5g	1675	1650	3320–3200

Спектральные характеристики 3-арилиден-3Н-пиррол-2-онов 3а–г

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1} C=O, C=C(эндоцикл), C=C(экзоцикл), C–H	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.		
		H-4 (1H, c)	=CHAr (1H, c)	другие сигналы
3a	1590, 1606, 1550, 3044–3080	6.7	6.9	7.10–7.14 (4H, м, HOC_6H_4); 7.14–7.30 (5H, м, C_6H_5); 7.30–7.60 (4H, м, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 5.20 (1H, c, HOC_6H_4); 2.2 (3H, c, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)
3b	1600, 1606, 1572, 3044–3090	6.3	6.8	7.14–7.30 (10H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.30–7.50 (4H, м, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 2.2 (3H, c, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)
3c	1580, 1608, 1580, 3050–3080	6.7	6.9	7.14–7.25 (5H, м, C_6H_5); 7.25–7.50 (4H, м, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.50–7.70 (4H, м, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$); 2.2 (3H, c, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)
3d	1580, 1606, 1560, 3050–3030	6.6	6.9	7.00–7.20 (4H, м, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.20–7.40 (4H, м, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 7.40–7.60 (5H, м, C_6H_5); 2.2 (3H, c, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 2.3 (3H, c, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$)
3e	1590, 1608, 1580, 3044–3080	6.6	6.9	7.00–7.40 (8H, м, $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.40–7.60 (4H, м, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$); 2.2 (6H, c, $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)
3f	1600, 1606, 1570, 3044–3080	6.6	6.8	7.00–7.30 (8H, м, $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.30–7.60 (5H, м, C_6H_5); 2.2 (6H, c, $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)
3g	1580, 1608, 1560, 3050–3080	6.6	6.9	7.00–7.20 (5H, м, C_6H_5); 7.20–7.40 (4H, м, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$); 2.3 (6H, c, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$); 0.90–2.00 (11H, м, C_5H_{11})

В спектрах ЯМР ^1H соединений **3a–g** наблюдаются синглеты винильных протонов в положении 4 гетероцикла при 6.30–6.70 м. д., в более слабом поле (6.80–6.90 м. д.) расположен сигнал атома водорода экзоциклической этиленовой связи (табл. 3). Отсутствие в спектрах сигналов протонов при атомах азота, а также отсутствие дополнительных сигналов винильных протонов позволяет сделать заключение, что продуктами реакции являются 3-арилиден-3Н-пиррол-2-оны **3a–g**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе ИКС-29 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H записывали на приборе Varian FT-80A (80 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

5-Арил-3-арилиден-3Н-фуран-2-оны **4a–g** получены по методике [5], 1,5-диарил-3Н-пиррол-2-он **1** – по методике [8].

N-Арил-5-арил-3-арилиден-3Н-пиррол-2-оны 3a–c. А. К раствору 4 ммоль пиррол-2-она **1** в уксусном ангидриде добавляют 4 ммоль соответствующего ароматического альдегида и 4 ммоль безводного ацетата натрия. Реакционную смесь нагревают в течение 4.5 ч. Теплую смесь выливают в холодную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на фильтре Шотта, перекристаллизовывают из гексана.

N-Ариламида 4-алкил- и 4-арил-2-арилиден-4-оксобутановой кислоты 5a–g. К раствору 3 ммоль 3-арилиден-3Н-фуран-2-она **4a–g** в этиловом спирте добавляют 9 ммоль ароматического амина. Реакционную смесь кипятят в течение 1.5 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на фильтре Шотта, перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

N-Арил-5-алкил- и N-арил-5-арил-3-арилиден-3Н-пиррол-2-оны 3a–g. Б. Кипятят 1 ммоль N-ариламида 2-арилиден-4-арил(алкил)-4-оксобутановой кислоты **5a–g** в 7 мл уксусного ангидрида в течение 1 ч. Теплую смесь выливают в холодную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на фильтре Шотта, перекристаллизовывают из гексана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **64**, 353 (1964).
2. А. А. Аветисян, Г. Г. Токмаджян, *ХГС*, 723 (1987).
3. А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, *Успехи химии*, **46**, 1250 (1977).
4. Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **76**, 625 (1976).
5. А. Ю. Егорова, П. В. Решетов, Н. А. Морозова, В. А. Седавкина, *ХГС*, 1043 (1997).
6. А. Ю. Егорова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 172 (2002).
7. В. А. Седавкина, Н. А. Морозова, А. Ю. Егорова, *ХГС*, 451 (1987).
8. А. Ю. Егорова, В. А. Седавкина, З. Ю. Тимофеева, *ХГС*, 755 (2001).

*Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410600, Россия
e-mail: lerchikk2002@mail.ru*

*Поступило в редакцию 27.07.2002
После переработки 23.12.2003*