

А. В. Варламов, Т. Н. Борисова, Нсабимана Бонифас,
А. И. Чернышев, Г. Г. Александров, Л. Г. Воскресенский

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-([2,2]ПАРАЦИКЛОФАН-5-ИЛ)ПИРРОЛА

Синтезирован 2-([2,2]парацicloфан-5-ил)пиррол и осуществлено его нитрование и формилирование. Из 5-формил-2-([2,2]парацicloфан-5-ил)пиррола действием акрилонитрила и акролеина в условиях реакции Михаэля получены, соответственно, 1-β-цианэтильное производное и 2-формил-5-парацicloфанил-3Н-пирролизин.

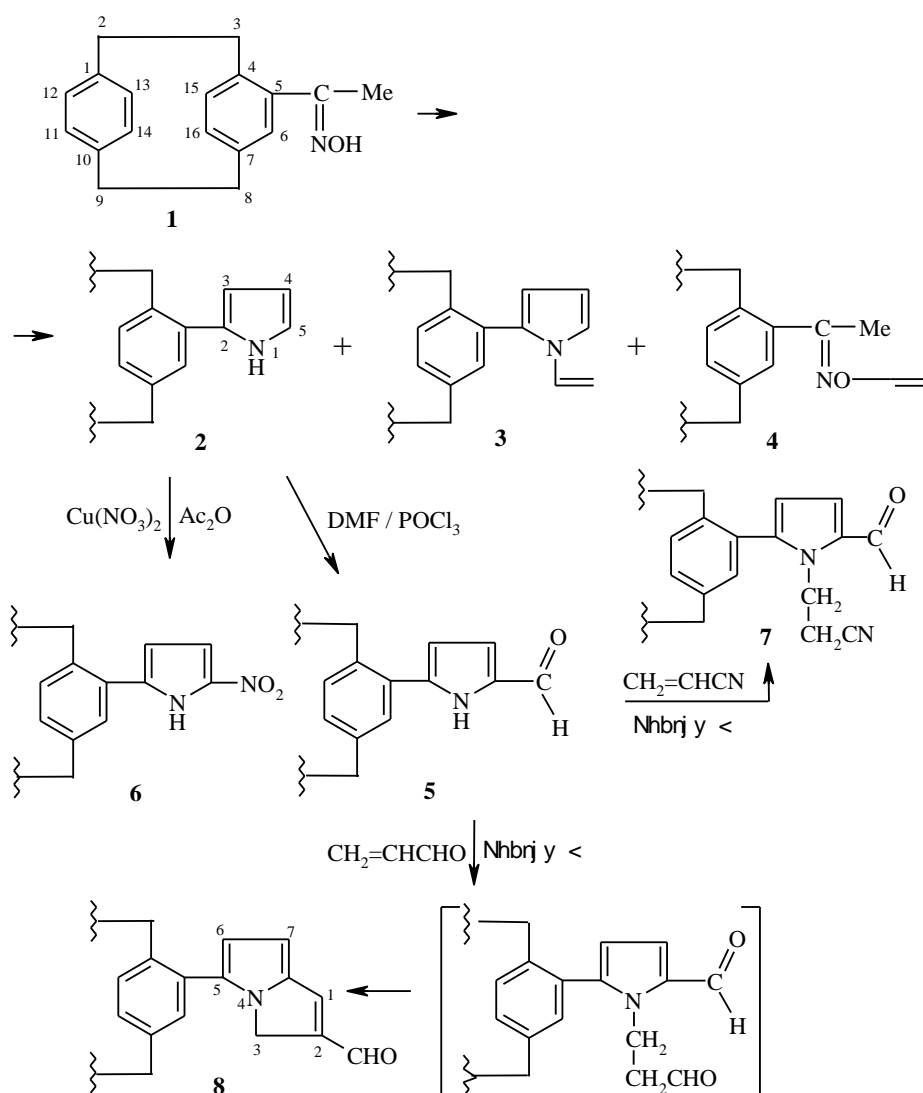
Ключевые слова: парацicloфан, пиррол, гетероциклизация, присоединение, реакция Трофимова.

Гетероциклизация кетоксимов с ацетиленом в суперосновной среде (реакция Трофимова) является простым и удобным методом получения замещенных NH- и N-винилпирролов [1–3], тетрагидропирроло[3,2-с]-пиридинов [4] и тетрагидропирроло[1,2-с]пиримидинов [5]. Описана гетероциклизация оксимов замещенных по ароматическому кольцу ацетофенонов [6–9], однако оксимы ацетилзамещенных [2,2]парацicloфанов в этой реакции не изучались. Можно было ожидать, что парацicloфановый фрагмент, вследствие особенностей своего строения и большего стерического объема, будет оказывать иное, чем замещенный фенил, влияние на протекание реакции Трофимова.

В настоящей работе изучена гетероциклизация оксима 5-ацетил[2,2]-парацicloфана (**1**) с ацетиленом в суперосновной среде и некоторые превращения 2-([2,2]парацicloфан-5-ил)пиррола (**2**). Реакцию гетероциклизации проводили в системах KOH–DMCO и RbOH–DMCO при 85–110 °C и атмосферном давлении. Реакция сопровождалась осмолением. В системе KOH–DMCO выход парацicloфанилзамещенного **2** составил 16–22%, а его N-винилзамещенное производное **3** в реакционной смеси отсутствовало. Кроме соединения **2** из реакционной смеси выделены (выход 6–8%) *o*-виниловый эфир оксима **1** (соединение **4**) и 5-ацетил[2,2]парацicloфан, который образуется в результате ретроксимного распада исходного оксима. Таким образом, оксим **1** ведет себя при гетероциклизации в присутствии KOH аналогично оксима ацетофенона и его *n*-хлор- и *n*-аминозамещенным, где также выделялись соответствующие *o*-виниловые эфиры, а N-винилпирролы в реакционных смесях отсутствовали [10].

В системе RbOH–DMCO выход пиррола **2** был несколько ниже (9–14%), однако в этом случае получен N-винилпиррол **3** (выход 6–8%), а виниловый эфир **4** в реакционной смеси отсутствовал, поскольку гидроксид рубидия более активен в реакциях пирролизации и N-винилирования пирролов [11].

Были изучены некоторые химические превращения впервые синтезированного пиррола **2** – формилирование по Вильсмайеру–Хааку и нитрование нитратом меди в уксусном ангидриде по Менке.



Обе реакции электрофильного замещения протекали в α -положение пиррольного кольца. 2-Формилзамещенный пиррол **5** получен с выходом 69%, для чего требовался 4–5-кратный избыток трихлороксида фосфора. Нитропроизводное **6** получено со значительно меньшим выходом (13%) вследствие сильного осмоления реакционной массы.

При алкилировании пиррола **2** акрилонитрилом в условиях реакции Михаэля в присутствии тритона Б получен 5-формил-1-(β -цианэтил)-2-([2,2]парациклофан-5-ил)пиррол (**7**). В случае акролеина аддукт михаэлевского присоединения претерпевал далее внутримолекулярную циклизацию в 2-формил-5-([2,2]парациклофан-5-ил)-3Н-пирролизин (**8**). Возмож-

ность внутримолекулярной циклизации в последнем случае обусловлена сильным электроноакцепторным эффектом карбонильной группы β -формилэтильного радикала.

В ИК спектрах соединений **2**, **5** и **6** имеются полосы валентных колебаний NH в области 3284–3434 см^{-1} . Интенсивная полоса валентных колебаний CO в соединениях **5**, **7** и **8** проявляется, соответственно, при 1660, 1646 и 1727 см^{-1} . Валентные колебания группы NO₂ в соединении **6** и группы CN в соединении **7** наблюдаются при 1500, 1373 и 2260 см^{-1} соответственно.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **1–8** (табл. 1) присутствуют сигналы всех необходимых протонов. В спектре оксима **1** наблюдается уширенный сигнал протона оксимной группы (8.9 м. д.), синглет протонов метильной группы (2.26 м. д.) и сложные мультиплеты ароматических и метиленовых протонов. Пиррольное кольцо в соединении **2** обуславливает появление в его спектре уширенного сигнала протона NH (8.16 м. д.) и трех мультиплетов протонов 3-Н, 4-Н и 5-Н с характерными КССВ для пиррольного цикла $J_{1,5} = 2.8$, $J_{1,4} = 2.8$, $J_{1,3} = 2.5$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{3,5} = 1.5$, $J_{4,5} = 2.8$ Гц. В спектре N-винилзамещенного производного **3** регистрируются сигналы трехспиновой системы протонов винильного фрагмента с вицинальными КССВ $J_{\text{цис}} = 8.9$, $J_{\text{транс}} = 15.9$ и геминальной $J_{\text{цис,транс}} = 1.2$ Гц.

В спектре O-винилового эфира **4** присутствует синглет метильной группы (2.25 м. д.) и три дублет-дублетных сигнала O-винильного фрагмента. Спектры 5-формил- и 5-нитрозамещенных **5** и **6** характеризуются отсутствием сигнала H-5, а вицинальная КССВ между H-3 и H-4 составляет 4.0 (**5**) и 4.3 Гц (**6**). В слабopольной части спектра этих соединений при 9.15 (**5**) и 9.27 м. д. (**6**) наблюдаются уширенные сигналы протонов NH и формильной группы соединения **5** при 9.55 м. д. В отличие от соединения **5**, в спектре его N- β -цианэтильного производного **7** отсутствует уширенный сигнал протона NH, а при 4.77, 4.27 и 2.39 м. д. регистрируются три мультиплета метиленовых протонов с интегральными интенсивностями соответственно 1Н, 1Н и 2Н. Протоны, относящиеся к первым двум мультиплетам, имеют геминальную КССВ $J = 13.1$ Гц. В спектре пирролизина **8** при 9.70 м. д. наблюдаются синглетный сигнал формильного протона, уширенный за счет дальних КССВ синглет протона H-1 при 7.45 м. д., а также два дублет-дублетных сигнала неэквивалентных протонов H-3 (δ_A 4.75, δ_B 4.40 м. д.) с геминальной КССВ 20.5 Гц.

В масс-спектрах соединений **2**, **3**, **5–8** (табл. 2) имеются пики молекулярных ионов различной интенсивности. Основной канал распада ионов M⁺ всех соединений связан с расщеплением пополам [2,2]парацикофанового фрагмента, в результате чего образуются фрагментные ионы с m/z 104 и Φ_1 . В случае пирролов **6–8**, имеющих функциональную группу при C₂ пиррольного или пирролизинового фрагмента, второй канал распада иона M⁺ связан с элиминированием функциональной группы и образованием фрагмента Φ_2 .

Спектры ЯМР ^1H [2,2]парацикофанилзамещенных оксимов 1, 4, пирролов 2, 3, 5–7 и пирролизина 8

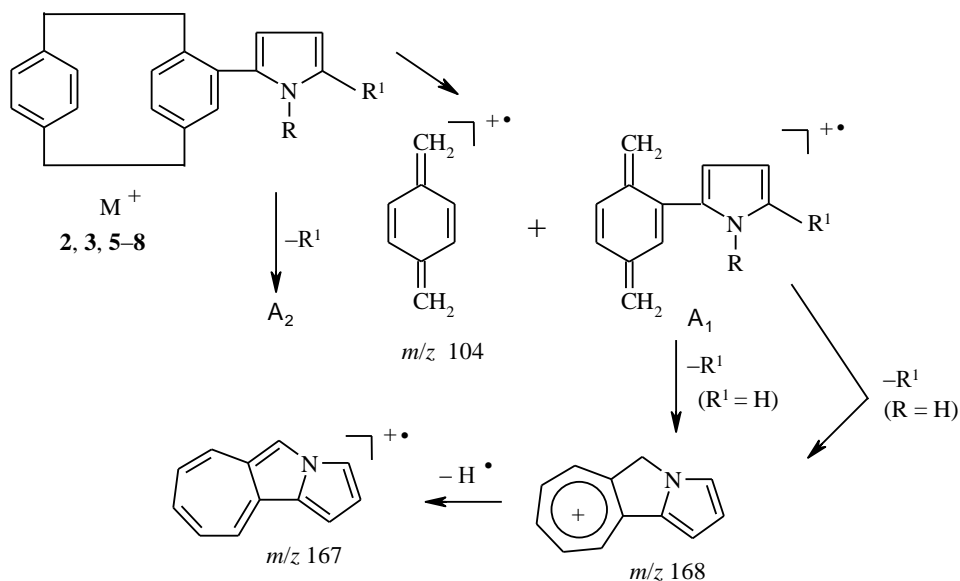
Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (КССВ, J , Гц)					
	N-R	H-3	H-4	5-R ¹	парацикофанил	
					CH ₂	Ar
1	8.9, уш. с (OH)*	–	–	–	2.9–3.5, м	6.4–6.75, м
2	8.16, уш. с (NH)	6.43, м, $J_{\text{NH},3} = 2.5$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{3,5} = 1.5$	6.37, м, $J_{\text{NH},4} = 2.8$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{4,5} = 2.8$	5-H, 6.91, м, $J_{\text{NH},5} = 2.8$, $J_{3,5} = 1.5$, $J_{4,5} = 2.8$	2.7–3.6, м	6.45–6.75, м
3	6.68, д. д., 4.52, д. д., 5.07, д. д., $J = 8.9$; 15.9; 1.2 (N-CH=CH ₂)	**	**	7.17, м	2.75–3.2, м	6.35–6.85, м
4	7.14, д. д., 4.22, д. д., 4.75 д. д., $J = 6.7$; 14.3; 1.5 (O-CH=CH ₂)* **	–	–	–	2.8–3.6, м	6.3–6.85, м
5	9.15, уш. с (NH)	6.54, д. д., $J_{\text{NH},3} = 2.8$, $J_{3,4} = 4.0$	7.08, д. д., $J_{\text{NH},4} = 2.8$, $J_{3,4} = 4.0$	9.55, с (CHO)	2.6–3.25, м 3.45–3.7, м	6.4–6.65, м
6	9.27, уш. с (NH)	6.51, д. д., $J_{\text{NH},3} = 2.8$, $J_{3,4} = 4.3$	7.27, д. д., $J_{\text{NH},4} = 2.8$, $J_{3,4} = 4.3$ * ⁴	–	2.65–3.25, м 3.4–3.6, м	6.4–6.7
7	2.39, м (CH ₂); 4.27, т. д (H _B); 4.77, т. д (H _A), $J_{\text{AB}} = 13.1$, $J_{\text{ACH}_2} = 6.9$, $J_{\text{BCH}_2} = 7.3$ (NCH _A H _B CH ₂ CN)	6.61, д., $J_{3,4} = 3.4$ * ⁴	7.18, д., $J_{3,4} = 4.3$	9.85, с (CHO)	2.65–3.25, м	6.4–6.75, м
8	1-H 7.45, уш. с * ⁵	3-CH _A H _B 4.75, д., 4.40, д., $J_{\text{A,B}} = 20.5$	6-H **	7-H **	2.85–3.20, м	6.4–6.8, м

* 2.26, с, Me;

** перекрываются с сигналами ароматических протонов;

*** 2.25, с, Me;

*⁴ измерено по разностным спектрам двойного резонанса {4-H} или {NH};



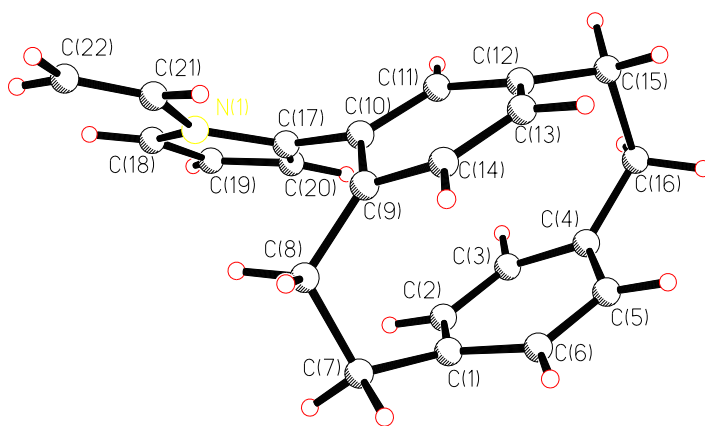
При диссоциации иона M^+ соединения **7** наблюдается отщепление CH_2CN , характерное для N-этилзамещенных пирролов [12]. На втором этапе распада ион Φ_1 элиминирует либо R, либо R^1 с образованием фрагментного иона с m/z 168, имеющего, по-видимому, структуру катиона тропийпирролизина. Этот ион далее элиминирует H. В случае формил- и нитрозамещенных пирролов **5–7** из иона Φ_1 выбрасываются CO и OH соответственно.

Т а б л и ц а 2

Фрагментные ионы в масс-спектрах соединений **2, 3, 5–8**

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)						Другие ионы
	M^+	104	Φ_1	Φ_2	168	167	
2	273 (30)	(100)	169 (38)		(100)	(25)	
3	299 (100)	(8)	195 (40)		(6)	(10)	$[\Phi_1-H]^+$ 194 (90)
5	301 (10)	(100)	197 (3)		(10)	(10)	$[\Phi_1-CO]^+$ 169 (10)
6	318 (8)	(100)	214 (4)	272 (46)	(31)	(23)	$[\Phi_1-OH]^+$ 197 (15)
7	354 (31)	(100)	250 (13)	326 (5)	(18.7)	(25)	$[\Phi_1-CO]^+$ 222 (35) $[\Phi_1-H]^+$ 249 (17) $[M-CH_2CN]^+$ 314 (5)
8	339 (3)	(31)	235 (4)	310 (5)	(15)	(13)	$[\Phi_2-HCO]^+$ 206 (7)

Молекулярная и кристаллическая структура 1-винил-2-парацicloфанилпиррола **3** установлена методом РСА. Кристаллическая структура соединения **3** представляет собой упаковку двух кристаллографически независимых молекул **A** и **B** (рисунок). Нумерация атомов в молекулах **A** и **B** совпадает. В табл. 3, 4 приведены координаты атомов, длины связей и валентные углы, реализующиеся в молекулах **A** и **B**. Парацicloфановый фрагмент имеет общие для этой системы геометрические параметры [13, 14]. Отклонения третичных атомов C₍₁₎, C₍₄₎, C₍₉₎, C₍₁₂₎ от плоскостей бензольных колец, как и у других [2,2]парацicloфанов, в среднем 0.16 Å.



Общий вид молекулы **A** и нумерация атомов

Вследствие этого бензольные кольца приобретают конфигурацию *ванны*. Пиррольное кольцо повернуто к плоскости парацicloфана на 44.8° в молекуле **A** и 42.5° в молекуле **B**. Молекулы **A** и **B** отличаются углом поворота винильной группы относительно пиррольного кольца. Соответствующий диэдральный угол равен 5.81° в молекуле **A** и 22.83° в молекуле **B**. Длина связи C₂₁=C₂₂ в винильной группе, соответственно, 1.263(9) и 1.308(7) Å, т. е. короче длины этой связи в алкенах. Длины связи N₁-C₂₁ в обеих молекулах близки и равны 1.414(5) и 1.410(5) Å, но короче, чем в аминах (1.470 Å). Это свидетельствует о сдвиге электронной плотности из пиррольного кольца на винильную группу. Данные РСА хорошо коррелируют с данными, полученными с помощью других физико-химических методов [1]. Пиррольное кольцо плоское, связи α-β (C₍₁₇₎-C₍₂₀₎), α'-β' (C₍₁₈₎-C₍₁₉₎) и β-β' (C₍₁₉₎-C₍₂₀₎) в пиррольных кольцах обеих молекул короче, чем в пирроле (соответственно 1.382 и 1.417 Å). Длины связей N₁-α и N₁-α' неодинаковы в обеих молекулах. Связь N₍₁₎-C₍₁₇₎ имеет ту же длину (1.370 Å), а связь N₍₁₎-C₍₁₈₎ 1.387(4)-1.384(4) Å длиннее, чем в пирроле.

**Координаты атомов в долях осей элементарной ячейки и тепловые поправки
 $U_{\text{изо}}$ и U_{eq} для соединения 1**

Атом	x	y	z	$U_{\text{изо}}/U_{\text{eq}}$
1	2	3	4	5
<i>Молекула А</i>				
N(1)	0.1533(2)	0.9276(1)	0.3113(2)	0.0617(7)
C(1)	0.2170(4)	0.8737(2)	-0.0114(2)	0.075(1)
C(2)	0.3130(4)	0.8658(3)	0.0425(3)	0.084(1)
C(3)	0.3622(4)	0.8028(4)	0.0547(3)	0.086(1)
C(4)	0.3185(3)	0.7431(3)	0.0126(3)	0.079(1)
C(5)	0.2395(3)	0.7544(3)	-0.0563(3)	0.077(1)
C(6)	0.1905(4)	0.8182(3)	-0.0681(3)	0.076(1)
C(7)	0.1348(5)	0.9311(2)	0.0055(3)	0.094(1)
C(8)	0.0663(4)	0.9183(2)	0.0917(3)	0.071(1)
C(9)	0.0781(2)	0.8458(2)	0.1295(2)	0.0492(8)
C(10)	0.1580(2)	0.8288(2)	0.1991(2)	0.0447(7)
C(11)	0.1995(3)	0.7616(2)	0.2018(2)	0.0504(8)
C(12)	0.1654(3)	0.7107(2)	0.1413(2)	0.0606(9)
C(13)	0.0689(3)	0.7247(2)	0.0887(2)	0.0624(9)
C(14)	0.0273(3)	0.7906(2)	0.0830(2)	0.0567(9)
C(15)	0.2406(4)	0.6511(2)	0.1187(4)	0.092(1)
C(16)	0.3356(5)	0.6729(3)	0.0529(4)	0.105(2)
C(17)	0.2108(2)	0.8806(2)	0.2593(2)	0.0480(7)
C(18)	0.2288(3)	0.9662(2)	0.3629(3)	0.070(1)
C(19)	0.3321(3)	0.9449(2)	0.3434(3)	0.069(1)
C(20)	0.3221(3)	0.8915(2)	0.2797(2)	0.0564(8)
C(21)	0.0361(3)	0.9297(2)	0.3186(3)	0.086(1)
C(22)	-0.0171(5)	0.9710(4)	0.3678(5)	0.174(3)
H(2)	0.335(3)	0.904(2)	0.077(2)	0.07(1)
H(3)	0.415(3)	0.791(2)	0.101(3)	0.10(1)
H(5)	0.211(3)	0.715(2)	-0.091(2)	0.09(1)
H(6)	0.134(3)	0.823(2)	-0.110(2)	0.08(1)
H(71)	0.076(4)	0.930(2)	-0.056(4)	0.15(2)
H(72)	0.174(3)	0.978(2)	0.019(3)	0.12(1)
H(81)	-0.009(4)	0.926(2)	0.075(3)	0.12(2)
H(82)	0.084(3)	0.957(2)	0.144(2)	0.09(1)
H(11)	0.262(2)	0.750(1)	0.242(2)	0.057(8)
H(13)	0.045(3)	0.689(2)	0.048(2)	0.07(1)
H(14)	-0.032(3)	0.803(2)	0.037(2)	0.08(1)
H(151)	0.197(4)	0.617(2)	0.085(3)	0.13(2)
H(152)	0.281(4)	0.632(2)	0.179(3)	0.13(2)
H(161)	0.395(5)	0.670(3)	0.089(4)	0.16(2)
H(162)	0.337(4)	0.637(2)	0.003(3)	0.13(2)
H(18)	0.207(2)	1.003(2)	0.404(2)	0.07(1)
H(19)	0.395(3)	0.965(2)	0.376(2)	0.09(1)
H(20)	0.380(3)	0.863(2)	0.251(2)	0.08(1)
H(21)	-0.001(3)	0.899(2)	0.274(3)	0.09(1)
H(221)	0.009(6)	1.006(4)	0.405(4)	0.22(3)
H(222)	-0.095(5)	0.973(3)	0.369(3)	0.16(2)
<i>Молекула Б</i>				
N(1)	0.3517(2)	1.4072(1)	0.1992(2)	0.0594(7)
C(1)	0.1620(3)	1.1854(2)	0.1312(3)	0.083(1)
C(2)	0.1664(3)	1.1194(3)	0.1659(3)	0.083(1)
C(3)	0.2539(4)	1.0754(2)	0.1492(3)	0.074(1)
C(4)	0.3397(3)	1.0964(2)	0.0955(3)	0.070(1)
C(5)	0.3221(4)	1.1558(2)	0.0444(3)	0.079(1)
C(6)	0.2338(4)	1.1997(2)	0.0618(3)	0.083(1)
C(7)	0.1022(5)	1.2438(4)	0.1783(6)	0.125(2)
C(8)	0.1762(3)	1.2843(3)	0.2452(4)	0.085(1)
C(9)	0.2938(3)	1.2558(2)	0.2602(2)	0.0553(8)
C(10)	0.3816(2)	1.2787(1)	0.2070(2)	0.0453(7)
C(11)	0.4672(3)	1.2318(2)	0.1907(2)	0.0487(8)

1	2	3	4	5
C(12)	0.4685(3)	1.1653(2)	0.2256(2)	0.0555(8)
C(13)	0.3975(3)	1.1514(2)	0.2945(2)	0.068(1)
C(14)	0.3111(3)	1.1963(2)	0.3111(2)	0.067(1)
C(15)	0.5292(4)	1.1067(2)	0.1807(4)	0.079(1)
C(16)	0.4557(4)	1.0662(3)	0.1091(4)	0.096(1)
C(17)	0.3782(2)	1.3448(2)	0.1581(2)	0.0490(7)
C(18)	0.3513(3)	1.4584(2)	0.1345(3)	0.074(1)
C(19)	0.3776(3)	1.4298(2)	0.0549(4)	0.079(1)
C(20)	0.3950(3)	1.3589(2)	0.0697(3)	0.0623(9)
C(21)	0.3359(3)	1.4157(2)	0.2930(3)	0.075(1)
C(22)	0.2816(4)	1.4672(3)	0.3290(5)	0.104(2)
H(2)	0.114(4)	1.108(2)	0.220(3)	0.12(1)
H(3)	0.262(3)	1.032(2)	0.185(2)	0.08(1)
H(5)	0.375(3)	1.168(2)	0.004(2)	0.08(1)
H(6)	0.228(2)	1.243(2)	0.034(2)	0.06(1)
H(71)	0.037(7)	1.232(4)	0.204(5)	0.24(4)
H(72)	0.097(6)	1.278(4)	0.131(4)	0.20(4)
H(81)	0.144(5)	1.287(3)	0.302(4)	0.17(2)
H(82)	0.173(3)	1.333(2)	0.236(3)	0.10(1)
H(11)	0.522(2)	1.245(1)	0.150(2)	0.049(8)
H(13)	0.403(2)	1.106(2)	0.323(2)	0.07(1)
H(14)	0.258(3)	1.184(1)	0.354(2)	0.066(9)
H(151)	0.550(4)	1.070(2)	0.234(3)	0.13(2)
H(152)	0.584(4)	1.127(2)	0.148(3)	0.12(2)
H(161)	0.497(5)	1.066(3)	0.049(4)	0.18(2)
H(162)	0.452(4)	1.019(2)	0.134(3)	0.12(2)
H(18)	0.344(2)	1.505(2)	0.155(2)	0.06(1)
H(19)	0.386(3)	1.453(2)	-0.000(3)	0.11(1)
H(20)	0.409(3)	1.323(2)	0.024(2)	0.08(1)
H(21)	0.367(3)	1.375(2)	0.333(3)	0.11(1)
H(221)	0.272(4)	1.467(2)	0.393(3)	0.13(2)
H(222)	0.246(3)	1.503(2)	0.287(2)	0.09(1)

Пиррольные фрагменты молекул **A** и **B** различаются длиной связи (C₍₁₇₎–C₍₂₀₎, 1.374(4) и 1.351(5) Å соответственно) и величиной валентного угла (C₍₁₈₎–N₍₁₎–C₍₂₁₎, 125.4(3) и 126.9(3)° соответственно). Возможно, эти различия обусловлены величинами диэдральных углов между парациклофановым, пиррольным и винильным фрагментами.

Т а б л и ц а 4

Длины связей (*d*, Å) в молекулах **A** и **B**

Связь	A	B	Связь	A	B
N(1)–C(18)	1.376(4)	1.370(4)	C(9)–C(14)	1.390(4)	1.378(5)
N(1)–C(17)	1.387(4)	1.384(4)	C(9)–C(10)	1.415(4)	1.407(4)
N(1)–C(21)	1.414(4)	1.410(4)	C(10)–C(11)	1.384(4)	1.394(4)
C(1)–C(2)	1.381(6)	1.368(5)	C(10)–C(17)	1.461(4)	1.461(4)
C(1)–C(6)	1.384(5)	1.389(6)	C(11)–C(12)	1.374(4)	1.378(4)
C(1)–C(7)	1.507(6)	1.514(7)	C(12)–C(13)	1.395(5)	1.375(5)
C(2)–C(3)	1.356(6)	1.377(5)	C(12)–C(15)	1.503(5)	1.508(5)
C(3)–C(4)	1.396(6)	1.382(5)	C(13)–C(14)	1.363(5)	1.378(5)
C(4)–C(5)	1.380(5)	1.379(5)	C(15)–C(16)	1.580(7)	1.556(6)
C(4)–C(16)	1.485(6)	1.514(6)	C(17)–C(20)	1.374(4)	1.351(4)
C(5)–C(6)	1.367(5)	1.386(6)	C(18)–C(19)	1.346(5)	1.343(6)
C(7)–C(8)	1.557(6)	1.517(7)	C(19)–C(20)	1.393(5)	1.395(5)
C(8)–C(9)	1.506(4)	1.522(5)	C(21)–C(22)	1.263(6)	1.308(5)

Валентные углы (ω , град.) в молекулах А и Б

Угол	А	Б	Угол	А	Б
C(18)–N(1)–C(17)	109.0(3)	108.3(3)	C(11)–C(10)–C(9)	118.0(3)	117.8(3)
C(18)–N(1)–C(21)	125.4(3)	126.9(3)	C(11)–C(10)–C(17)	118.1(3)	119.0(3)
C(17)–N(1)–C(21)	125.2(3)	124.7(3)	C(9)–C(10)–C(17)	123.2(3)	122.6(3)
C(2)–C(1)–C(6)	115.4(5)	116.3(4)	C(12)–C(11)–C(10)	123.2(3)	122.3(3)
C(2)–C(1)–C(7)	121.5(4)	121.9(6)	C(11)–C(12)–C(13)	116.3(3)	117.2(3)
C(6)–C(1)–C(7)	121.8(4)	120.5(6)	C(11)–C(12)–C(15)	121.2(3)	120.1(4)
C(3)–C(2)–C(1)	121.6(4)	121.4(4)	C(13)–C(12)–C(15)	121.2(3)	121.9(3)
C(2)–C(3)–C(4)	121.4(4)	120.8(4)	C(14)–C(13)–C(12)	120.5(3)	120.0(4)
C(5)–C(4)–C(3)	115.6(5)	116.9(4)	C(13)–C(14)–C(9)	121.8(3)	121.5(3)
C(5)–C(4)–C(16)	121.2(5)	120.9(4)	C(12)–C(15)–C(16)	112.7(4)	113.6(3)
C(3)–C(4)–C(16)	121.7(4)	120.7(4)	C(4)–C(16)–C(15)	113.3(4)	113.1(3)
C(6)–C(5)–C(4)	121.0(4)	120.4(4)	C(20)–C(17)–N(1)	106.2(3)	107.1(3)
C(5)–C(6)–C(1)	121.7(4)	121.0(4)	C(20)–C(17)–C(10)	129.2(3)	130.2(3)
C(1)–C(7)–C(8)	112.8(3)	113.7(4)	N(1)–C(17)–C(10)	124.5(3)	122.7(3)
C(9)–C(8)–C(7)	113.7(3)	115.2(4)	C(19)–C(18)–N(1)	108.1(3)	108.5(4)
C(14)–C(9)–C(10)	116.9(3)	117.5(3)	C(18)–C(19)–C(20)	108.1(3)	107.6(4)
C(14)–C(9)–C(8)	119.4(3)	119.8(3)	C(17)–C(20)–C(19)	108.6(3)	108.6(4)
C(10)–C(9)–C(8)	122.3(3)	121.1(3)	C(22)–C(21)–N(1)	125.8(5)	124.9(5)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы для ~2% растворов соединений в CDCl_3 на спектрометре Bruker WP-200 (200 МГц), а спектры ЯМР ^{13}C для 10% раствора на приборе Bruker WM-400 (100 МГц) при 30 °С. Химические сдвиги измерены относительно внутреннего эталона ТМС и растворителя CDCl_3 (^{13}C , δ 77.0 м. д.). Масс-спектры получены на приборах MX 1303 и Kratos MS 2 SRF. ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в таблетках КВг. Для препаративной хроматографии использовали оксид алюминия II ст. акт. по Брокману, для ТСХ – пластинки с закрепленным слоем оксида алюминия и силикагеля марок Alufol и Silufol UV-254.

Рентгеноструктурный анализ соединения 3. Кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/C$: $a = 11.997$ (3), $b = 19.222$ (6), $c = 14.721$ (6) Å, $V = 3392$ (2) Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1.172$ г/см³, $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 0.067$ мм⁻¹. Дифракционный эксперимент получен на дифрактометре Cad-4 ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 3237 отражений с $F^2 \geq 3\sigma I$). Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXL-93 [16] до R 0.041 ($wR_2 = 0.098$).

Оксим 5-ацетил[2,2]парациклофана (1). Кипятят 3 ч 10 г (0.04 моль) 5-ацетил[2,2]-парациклофана, 5.56 г (0.08 моль) гидрохлорида гидроксилламина и 9.84 г (0.12 моль) ацетата натрия в 150 мл 2-пропанола (контроль по ТСХ). Охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 9.96 г (94%) оксима **1**, бесцветные кристаллы, т. пл. 173–175 °С (этилацетат), R_f 0.53 (Alufol, хлороформ–гептан, 1.5:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3330 (ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 157.3 (C=N); 139.6, 139.5, 139.3 (C₍₅₎, C₍₄₎, C₍₇₎); 138.0, 137.6 (C₍₁₎, C₍₁₀₎); 135.8 (д, C₍₆₎); 133.4, 132.8 (д, C₍₁₅₎, C₍₁₆₎); 132.7, 132.4, 132.3, 131.2 (д, C₍₁₁₎, C₍₁₂₎, C₍₁₃₎, C₍₁₄₎); 35.5, 35.3, 35.2 (т, C₍₂₎, C₍₈₎, C₍₉₎); 34.8 (м, C₍₃₎); 15.8 (к, CH₃).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 265 (30), 248 (3), 161 (35), 160 (32), 144 (100), 143 (20), 142 (5), 128 (5), 115 (13), 105 (20), 104 (28), 103 (19), 91 (10), 78 (16), 77 (18). Найдено, %: С 80.00; Н 7.40; N 5.10. M^+ 265. $C_{18}H_{19}NO$. Вычислено, %: С 80.02; Н 7.20; N 5.30. M 265.

2-([2,2]Парацicloфан-5-ил)пиррол (2), 1-винил-2-([2,2]парацicloфан-5-ил)пиррол (3) и 5-(1-винилоксиминоэтил)[2,2]парацicloфан (4). А. Через раствор 5 г (19 ммоль) оксима **1**, 0.11 г (19 ммоль) едкого кали в 50 мл ДМСО при 95–100 °С в течение 4 ч барботируют ацетилен (контроль ТСХ). Выливают на лед и экстрагируют эфиром (5 × 100 мл). Сушат сульфатом магния. Остаток (4.7 г) после отгонки растворителя хроматографируют на колонке (2.5 × 55 см) с оксидом алюминия, элюент этилацетат–гептан, 1:40. Вначале вымывают 0.31 г (5.6%) винилового эфира оксима **4**, белые кристаллы, т. пл. 86–87 °С (гептан–этилацетат), R_f 0.75 (силуфол, этилацетат–гептан, 1:3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 291 $[M]^+$ (25), 263 (20), 248 (100), 144 (80), 104 (7). Найдено, %: С 82.61; Н 7.22; N 4.99. M^+ 291. $C_{20}H_{21}NO$. Вычислено, %: С 82.50; Н 7.20; N 4.81. M 291. Затем вымывают 1.14 г (22%) пиррола **2**. Бесцветные кристаллы, розовеющие при стоянии, т. пл. 135–137 °С (этилацетат–гептан), R_f 0.60 (силуфол, этилацетат–гептан, 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3434 (NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 273 $[M]^+$ (30), 169 (38), 168 (100), 167 (25), 142 (8), 141 (13), 131 (28), 115 (16), 104 (100), 69 (70). Найдено, %: С 87.89; Н 6.98; N 5.10. M^+ 273. $C_{20}H_{19}N$. Вычислено, %: С 87.91; Н 6.95; N 5.12. M 273. В конце вымывают 0.14 г 5-ацетил-[2,2]парацicloфана. Бесцветные кристаллы, т. пл. 104–105 °С (гептан). Проба смешения с эталонным образцом не имеет депрессии температуры плавления.

Б. По описанной выше методике из 5 г (19 ммоль) оксима **1**, 0.99 г (19 ммоль) гидроксида рубидия в 50 мл ДМСО при 95–100 °С получают: 0.73 г (14%) соединения **2**, т. пл. 136–137 °С (гептан–этилацетат), проба смешения с образцом, полученным по методу А, не имеет депрессии температуры плавления; 0.80 г (14%) N-винилзамещенного пиррола **3**, бесцветные кристаллы, т. пл. 74–76 °С (гептан–этилацетат), масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 299 (100), 195 (40), 194 (90), 180 (22), 168 (6), 167 (10), 152 (8), 141 (6), 128 (6), 104 (8), и 0.33 г 5-ацетил[2,2]парацicloфана, т. пл. 103–104 °С.

5-Формил-2-([2,2]парацicloфан-5-ил)пиррол (5). К реагенту Вильсмайера, полученному из 2.7 г (37 ммоль) ДМФА и 2.3 г (14 ммоль) свежеперегнанного трихлороксида фосфора при –5 °С, добавляют по каплям раствор 1 г (3.7 ммоль) пиррола **2** в 5 мл ДМФА. Выдерживают 2 ч при 20 °С (контроль по ТСХ), подщелачивают 10% водным раствором карбоната натрия до pH 8, экстрагируют хлороформом (3 × 20 мл), сушат сульфатом магния. Остаток (1.42 г) после отгонки хлороформа хроматографируют на колонке (2.9 × 20 см) с оксидом алюминия, элюент хлороформ. Выделяют 0.76 г (69%) соединения **5**. Желтые кристаллы, т. пл. 152–153 °С (гептан–этилацетат), R_f 0.67 (силуфол, этилацетат–гептан, 1:4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3284 (NH), 1660 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 301 $[M]^+$ (10), 197 (3), 196 (3), 169 (10), 168 (10), 115 (17), 104 (100), 103 (70), 102 (23), 101 (16), 91 (18), 86 (61), 78 (22). Найдено, %: С 84.03; Н 6.51; N 5.19. M^+ 301. $C_{21}H_{19}NO$. Вычислено, %: С 83.70; Н 6.31; N 4.65. M 301.

5-Нитро-2-([2,2]парацicloфан-5-ил)пиррол (6). К суспензии 0.18 г (0.73 ммоль) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 5 мл уксусного ангидрида при –12 °С добавляют по каплям раствор 0.2 г (0.73 ммоль) соединения **2** в 5 мл уксусного ангидрида. Через 1 ч (контроль по ТСХ) реакционную массу обрабатывают насыщенным раствором соды до pH 8, экстрагируют эфиром (4 × 20 мл). Экстракт сушат сульфатом магния. Остаток (0.18 г) после отгонки эфира хроматографируют на колонке (3.2 × 19 см) с оксидом алюминия, элюент этилацетат–гептан. Получают 80 мг (34.5%) пиррола **6**. Желтые кристаллы, т. пл. 168–170 °С (гептан–этилацетат), R_f 0.79 (силуфол, этилацетат–гептан, 1:4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1570 и 1360 (NO_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 318 $[M]^+$ (8), 288 (2), 272 (46), 214 (4), 197 (15), 168 (31), 167 (23), 166 (15), 149 (15), 146 (23), 145 (11), 144 (11), 141 (15), 115 (19), 105 (38), 104 (100), 91(50). Найдено, %: С 75.83; Н 5.32; N 9.05. M^+ 318. $C_{20}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: С 75.47; Н 5.66; N 8.81. M 318.

5-Формил-1-(β -цианэтил)-2-([2,2]парацicloфан-5-ил)пиррол (7). Раствор 0.3 г (0.99 ммоль) формилпиррола **5**, 0.053 г (1.9 ммоль) акрилонитрила в 25 мл абсолютного бензола нагревают 5 ч в токе азота при 65 °С в присутствии 5 капель тритона Б (контроль по ТСХ). Бензол отгоняют, прибавляют 10 мл воды, экстрагируют хлороформом, сушат сульфатом магния. Остаток (0.43 г) после отгонки хлороформа очищают на оксиде алюминия (2.9 × 22 см), элюент хлороформ. Получают 0.26 г (65%) соединения **7**. Розовые кристаллы, т. пл. 166–168 °С, R_f 0.51 (силуфол, этилацетат–гептан, 1:4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2260 (CN), 1660 (CO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 $[M]^+$ (31), 314 (5), 250 (13), 249 (17),

222 (35), 221 (32), 182 (20), 181 (31), 180 (27), 168 (19), 167 (25), 166 (16), 149 (40), 105 (100), 104 (100), 91 (43). Найдено, %: С 81.53; Н 5.87; N 8.05. М⁺ 354. С₂₄Н₂₂N₂O. Вычислено, %: С 81.36; Н 6.21; N 7.91. М 354.

2-Формил-5-([2,2]парацклофан-5-ил)-3Н-пирролизин (8). Раствор 0.3 г (0.99 ммоль) формилпиррола **5**, 0.12 г (1.9 ммоль) акролеина в 25 мл абсолютного бензола нагревают 1.5 ч при 50 °С в токе азота в присутствии 5 капель тригона Б (контроль по ТСХ). Бензол отгоняют, прибавляют 10 мл воды, экстрагируют хлороформом, сушат сульфатом магния. Остаток (0.32 г) после отгонки хлороформа очищают на колонке (1.2 × 40 см) с оксидом алюминия, элюент этилацетат–гептан, 1:10. Выделяют 40 мг (36%) пирролизина **8**. Желтые кристаллы, т. пл. 128–129 °С (гептан–этилацетат), R_f 0.67 (силуфол, этилацетат–гептан, 1:4). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1770 (СО). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 339 [M]⁺ (3), 338 (8), 310 (5), 235 (4), 206 (7), 169 (16), 168 (15), 167 (58), 105(42), 104 (31), 97 (100), 91 (31). Найдено, %: С 85.10; Н 6.51; N 3.92. М⁺ 339. С₂₄Н₂₁NO. Вычислено, %: С 84.96; Н 6.19; N 4.13. М 339.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N*-винилпирролы, Наука, Новосибирск, 1984.
2. В. А. Трофимов, in *The chemistry of heterocyclic compounds*, Ed. R. A. Jones, Wiley, N. Y., **48**, Pt II, 1992, 131.
3. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *ЖОрХ*, **32**, 1127 (1996).
4. Т. Н. Борисова, А. В. Варламов, Н. Д. Сергеева, А. Т. Солдатенков, О. В. Зволинский, А. А. Астахов, Н. С. Простаков, *ХГС*, 973 (1987).
5. Н. С. Простаков, А. В. Варламов, Т. Н. Борисова, Н. Д. Сергеева, *ХГС*, 1287 (1987).
6. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. И. Михалева, *ЖОрХ*, **14**, 1733 (1978).
7. С. Е. Коростова, Л. Н. Собенина, Л. Н. Нестеренко, И. А. Алиев, А. И. Михалева, *ЖОрХ*, **20**, 1960 (1984).
8. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. И. Михалева, *ХГС*, 489 (1978).
9. С. Е. Коростова, С. Г. Шевченко, М. В. Сигалов, *ХГС*, 187 (1991).
10. С. Е. Коростова, А. И. Михалева, Л. Н. Собенина, С. Г. Шевченко, В. В. Шербанов, *ХГС*, 1501 (1985).
11. С. Е. Коростова, С. Г. Шевченко, Е. А. Полубещев, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, *ХГС*, 770 (1989).
12. Н. С. Вульфсон, В. Г. Заикин, А. И. Микая, *Масс-спектрометрия органических соединений*, Химия, Москва, 1986.
13. P. Gautzel, T. Krueblood, *Acta Crystallogr.*, **18**, 958 (1965).
14. M. Sheehan, D. Y. Gram, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3953 (1969).
15. G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*. Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1985.
16. G. M. Sheldrick, *SHELXS 93*. Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: avarlatov@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 24.01.2001