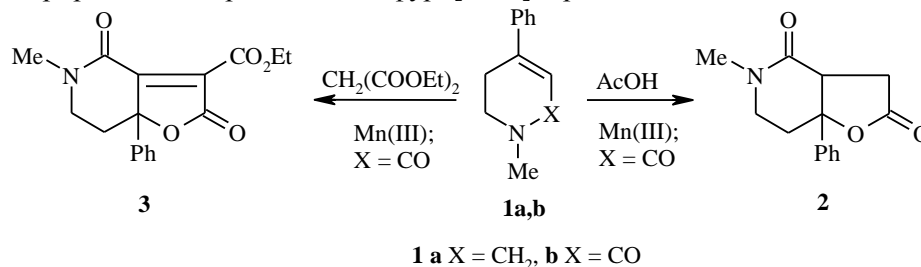


**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРО[3,2-с]ПИРИДИН-2,4-ДИОНОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 1-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-5,6-ДИГИДРОПИРИДИН-2(1Н)-ОНА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ
В ПРИСУТСТВИИ ТРИАЦЕТАТА МАРГАНЦА**

Ключевые слова: 5,6-дигидропиридин-2(1Н)-оны, диэтилмалонат, триацетат марганца, уксусная кислота, фууро[3,2-с]пиридин-2,4-дионы, окисление.

В настоящее время бурно развивается исследование радикальных реакций ненасыщенных соединений с карбонилсодержащими соединениями, инициируемых триацетатом марганца [1, 2]. При этом, однако, изучению поведения частично восстановленных гетероциклических систем уделяется недостаточное внимание. Последнее обстоятельство, на наш взгляд, может быть связано с возможностью образования прочных комплексов ионов марганца(II и III) с продуктами реакций, особенно в случае производных азотистых гетероциклов. Действительно, когда мы попытались провести реакцию 1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (**1a**) с уксусной кислотой в присутствии триацетата марганца, то из реакционной смеси, в которой уже через 40 мин нагревания отсутствовал исходный тетрагидропиридин, не удавалось выделить хроматографическим путем какие-либо индивидуальные продукты. В то же время в случае 5,6-дигидропиридин-2(1Н)-она **1b**, в котором атом азота, являясь амидным, не может образовать прочные координационные соединения с диацетатом марганца, хроматографически было выделено производное пергидрофуоро[3,2-с]пиридиндиона **2** (выход 58%). Установлено также, что проведение аналогичной реакции в присутствии диэтилового эфира малоновой кислоты приводит к получению с выходом 21% частично гидрированного производного фуоро[3,2-с]пиридиндиона **3**.



Таким образом, впервые показана принципиальная возможность конденсации 5,6-дигидропиридин-2(1Н)-она с карбоновыми кислотами или сложными эфирами с образованием производных фуоро[3,2-с]пиридинов, структура которых включает δ-лактамный и γ-лактонный фрагменты.

5-Метил-7а-фенилпергидрофуоро[3,2-с]пиридин-2,4-дион (2). Смесь 0.6 г (3.2 ммоль) 1-метил-4-фенил-5,6-дигидропиридин-2(1Н)-она (**1b**), 7 мл уксусной кислоты, 1 мл уксусного ангидрида и 2.56 г (9.6 ммоль) трехводного триацетата марганца перемешивают и нагревают (40 мин) до исчезновения темно-коричневой окраски. Затем реакционную массу охлаждают, разбавляют водой до растворения осадка диацетата марганца и экстрагируют эфиром. Остаток после упаривания эфира (0.7 г) разделяют на колонке с силикагелем (элюент – эфир). Получают 0.46 г (58%) фуоропиридина **2** в виде густого масла, R_f 0.52 (ацетон). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (N–C=O), 1770 (O–C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J (Гц): 2.30 (2H, м, 7-CH₂); 2.83 (2H, уш. д, $J = 2.5$, ОСОСН₂); 3.08 (3H, с, N–СН₃); 3.25–3.31 (1H, т, $J = 2.2$, 6-СН₂); 3.44 (1H, т, $J = 2.5$, 3а-Н); 3.68 (1H, м, 6-СН₂); 7.35–7.48 (5H, м, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 (100) [M]⁺, 244 (12), 217 (5) [M–CO]⁺, 201 (5) [M–CO₂]⁺, 187 (17)

$[\text{M}-\text{CH}_2\text{CO}_2]^+$, 186 (74), 160 (21), 105 (64) $[\text{PhCO}]^+$, 77 (29). Найдено, %: С 68.31; Н 6.34; N 5.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 68.57; Н 6.12; N 5.71.

5-Метил-7а-фенил-3-этоксикарбонил-6,7-дигидрофуоро[3,2-с]пиридин-2(7аН),4(5Н)-дион (3) получают аналогично из смеси 0.6 г (3.2 ммоль) соединения **1b**, 7 мл уксусной кислоты, 1 мл уксусного ангидрида, 0.5 мл (3.2 ммоль) малонового эфира и 2.56 г (9.6 ммоль) триацетата марганца. Выделяют 0.22 г (21%) фуоропиридина **3** в виде светло-желтого масла, R_f 0.56 (эфир). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (O=C-OEt), 1733 (лактонная C=O), 1650 (N=C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J (Гц): 1.37 (3H, т, $J = 4.4$, O-CH₂-CH₃); 2.37 (1H, м, 7-H); 2.92 (1H, м, 7-H); 2.95 (3H, с, N-CH₃); 3.02 (1H, м, 6-H); 3.37 (1H, м, 6-H); 4.40 (2H, м, O-CH₂-CH₃); 7.29 (2H, м, Ph); 7.37 (3H, м, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315 (10) $[\text{M}]^+$, 271 (8) $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$, 242 (12) $[\text{M}-\text{COOEt}]^+$, 237 (21) $[\text{M}-\text{H}-\text{Ph}]^+$, 210 (90) $[\text{M}-\text{PhCO}]^+$, 164 (81), 105 (100) $[\text{PhCO}]^+$, 77 (43). Найдено, %: С 64.37; Н 5.63; N 4.32. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 64.76; Н 5.40; N 4.44.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32940а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. G. Melikyan, *Synthesis*, 833 (1993).
2. B. V. Snider, *Chem. Rev.*, **96**, 339 (1996).

А. Т. Солдатенков, К. Б. Полянский, С. А. Солдатова

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117923, Россия
e-mail: asoldatenkov@sci.pfu.edu.ru*

Поступило в редакцию 19.11.2001

ХГС. – 2002. – № 3. – С. 402