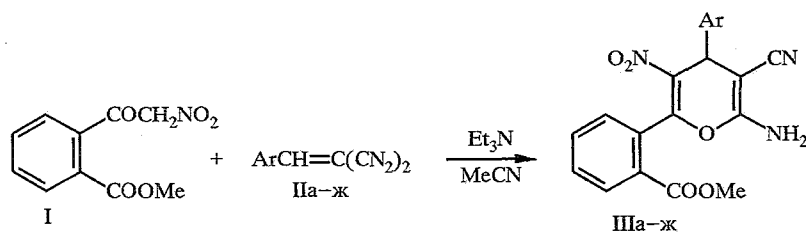


В. Н. Маршалкин, А. В. Самет, В. В. Семенов

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-5-НИТРО-4Н-ПИРАН-3-КАРБОНИТРИЛОВ

Взаимодействием 2-метоксикарбонил- ω -нитроацетофенона с арил-метилмалонитрилами получены ранее не известные 2-амино-4-арил-5-нитро-6-(2-метоксикарбонилфенил)-4Н-пиран-3-карбонитрилы.

Замещенные 2-аминопираны представляют большой интерес для получения новых лекарственных препаратов, пестицидов, красителей, аналогов природных продуктов [1]. Они достаточно легко могут превращаться в различные гетероциклические соединения [2]. Одним из основных методов синтеза 2-аминопиранов является взаимодействие α, β -непредельных нитрилов с β -дикарбонильными соединениями (β -дикетонами, β -кетозэфирами) [1]. В то же время, возможность использования в этой реакции монокарбонильных соединений изучена мало [3, 4]. В данной работе нами установлено, что реакция α -нитрокетона (I) с арилметилмалонитрилами (IIa—ж) в ацетонитриле в присутствии каталитических количеств триэтиламина при комнатной температуре приводит к ранее не известным 2-амино-4-арил-5-нитро-6-(2-метоксикарбонилфенил)-4Н-пиран-3-карбонитрилам (IIIa—ж) с выходами 40...60%.



II, III a Ar = Ph; б Ar = 2-BrC₆H₄; в Ar = 3-BrC₆H₄;
г Ar = 2-NO₂C₆H₄; д Ar = 3-NO₂C₆H₄;
е Ar = 4-ClC₆H₄; ж Ar = 2,4-Cl₂C₆H₃

В ИК спектрах полученных соединений (см. таблицу) присутствуют характерные полосы валентных и деформационных колебаний группы NH₂ в областях 3306...3430 и 1647...1655 соответственно, полосы валентных колебаний связей C≡N при 2213...2225, C=O — при 1687...1694, группы NO₂ — при 1510...1520 и 1338...1340 и связей C—O—C при 1089...1090 см⁻¹ [5]. Кроме того, как отмечено в работе [4], в ИК спектрах всех соединений наблюдаются интенсивные полосы при 1715...1725 см⁻¹, которые трудно соотносить с определенной функциональной группой.

Спектры ЯМР ¹H соединений IIIa—ж также характерны. В них наблюдаются синглет протонов группы OMe при 3,92...3,95 м. д., синглет протона 4-Н при 4,98...5,85 м. д. и уширенный синглет протонов группы NH₂ при 6,35...6,62 м. д. Следует отметить, что химические сдвиги последних двух сигналов существенно зависят от природы арила в положении 4 пиранового цикла (см. таблицу).

Данные ИК спектров и спектров ПМР соединений Ша—ж

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹					Спектр ЯМР 1H, δ, м. д.
	NH ₂	C≡N	C=O	NO ₂	C—O—C	
Ша	3407 3306 1647	2225	1687	1510 1345	1090	3,92 (3H, с, OMe); 4,99 (1H, с, 4-H); 6,46 (2H, уш. с, NH ₂); 7,3...8,2 (9H, м, H _{аром})
Шб	3425 3335 1655	2213	1690	1520 1340	1089	3,94 (3H, с, OMe); 5,03 (1H, с, 4-H); 6,56 (2H, уш. с, NH ₂); 7,3...8,2 (8H, м, H _{аром})
Шв	3418 3343 1655	2223	1687	1520 1340	1090	3,93 (3H, с, OMe); 5,57 (1H, с, 4-H); 6,41 (2H, уш. с, NH ₂); 7,3...8,2 (8H, м, H _{аром})
Шг	3430 3315 1648	2213	1687	1520 1530 1358 1340	1090	3,93 (3H, с, OMe); 5,85 (1H, с, 4-H); 6,62 (2H, уш. с, NH ₂); 7,56...8,2 (8H, м, H _{аром})
Шд						3,95 (3H, с, OMe); 5,23 (1H, с, 4-H); 6,48 (2H, уш. с, NH ₂); 7,6...8,2 (8H, м, H _{аром})
Ше	3400 3325 1655	2213	1694	1520 1340	1090	3,94 (3H, с, OMe); 5,03 (1H, с, 4-H); 6,52 (2H, уш. с, NH ₂); 7,4...8,2 (8H, м, H _{аром})
Шж	3390 1655	2220	1693	1520 1338	1089	3,93 (3H, с, OMe); 4,98 (1H, с, 4-H); 6,35 (2H, уш. с, NH ₂); 7,35...8,2 (7H, м, H _{аром})

Описанная в данной работе реакция является первым примером получения нитропиранов из α-нитрокетонов, однако вопрос о границах ее применимости пока не вполне ясен, в частности динитрил Ша в описанных условиях не реагирует с ω-нитроацетофеноном PhCOCH₂NO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный нитрокетон I синтезировали по известной методике [6]. Подтверждение индивидуальности соединений и контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе петролейный эфир—этилацетат, 3 : 2. ИК спектры получены на спектрофотометре Perkin-Elmer в таблетках KBr, спектры ПМР — на спектрометре Bruker WM-250 в (CD₃)₂CO.

Получение пиранов Ша—ж (общая методика). Слегка нагревают (30...40 °С) смесь 1 ммоль нитрокетона I и 1,02 ммоль нитрила Па—е в 6 мл MeCN (в случае Пж — в 15 мл MeCN) до получения прозрачного раствора. К реакционной массе добавляют 1 каплю Et₃N, перемешивают без нагрева 10...15 мин и оставляют при комнатной температуре (18...23 °С) в открытой колбе на 1,5...2,5 сут. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодного MeCN (~0 °С) и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (100/160 меш; элюент петролейный эфир—этилацетат, 3 : 2).

2-Амино-6-(2-метоксикарбонилфенил)-5-нитро-4-фенил-4H-пиран-3-карбонитрил (Ша). Выход 58%. T_{пл} 178...179 °С. Найдено, %: С 63,50; Н 3,91; N 11,34. C₂₀H₁₅N₃O₅. Вычислено, %: С 63,66; Н 4,01; N 11,14.

2-Амино-4-(2-бромфенил)-6-(2-метоксикарбонилфенил)-5-нитро-4H-пиран-3-карбонитрил (Шб). Выход 44%. T_{пл} 182...183 °С. Найдено, %: С 52,94; Н 2,96; N 9,20; Br 17,37. C₂₀H₁₄BrN₃O₅. Вычислено, %: С 52,65; Н 3,09; N 9,21; Br 17,51.

2-Амино-4-(3-бромфенил)-6-(2-метоксикарбонилфенил)-5-нитро-4Н-пирин-3-карбонитрил (Шв). Выход 46%. $T_{пл}$ 188...189 °С. Найдено, %: С 52,511; Н 3,22; N 9,09. Вр 17,40. $C_{20}H_{14}BrN_3O_5$. Вычислено, %: С 52,65; Н 3,09; N 9,21; Вр 17,51.

2-Амино-6-(2-метоксикарбонилфенил)-5-нитро-4-(2-нитрофенил)-4Н-пирин-3-карбонитрил (Шг). Выход 40%. $T_{пл}$ 184...185 °С (разл.). Найдено, %: С 65,72; Н 3,38; N 13,13. $C_{20}H_{14}N_4O_7$. Вычислено, %: С 56,88; Н 3,34; N 13,27.

2-Амино-6-(2-метоксикарбонилфенил)-5-нитро-4-(3-нитрофенил)-4Н-пирин-3-карбонитрил (Шд). Выход 45%. $T_{пл}$ 190...191 °С (разл.). Найдено, %: С 56,75; Н 3,20; N 13,52. $C_{20}H_{14}N_4O_7$. Вычислено, %: С 56,88; Н 3,34; N 13,27.

2-Амино-6-(2-метоксикарбонилфенил)-5-нитро-4-(4-хлорфенил)-4Н-пирин-3-карбонитрил (Ше). Выход 42%. $T_{пл}$ 185...186 °С. Найдено, %: С 58,54; Н 3,22; N 10,06; Cl 8,99. $C_{20}H_{14}ClN_3O_5$. Вычислено, %: С 58,33; Н 3,43; N 10,20; Cl 8,61.

2-Амино-(2,4-дихлорфенил)-6-(2-метоксикарбонилфенил)-5-нитро-4Н-пирин-3-карбонитрил (Шж). Выход 54%. $T_{пл}$ 178...179 °С (разл.). Найдено, %: С 53,66; Н 3,05; N 9,30; Cl 15,71. $C_{20}H_{13}Cl_2N_3O_5$. Вычислено, %: С 53,83; Н 2,94; N 9,42; Cl 15,89.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабичев Ф. С., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Промоненков В. К., Воловенко Ю. М. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С—Н, О—Н и S—Н групп. — Киев: Наукова думка, 1985. — 200 с.
2. Wamhoff H., Kroth E., Strauch C. // *Synthesis*. — 1993. — N 11. — P. 1129.
3. Самет А. В., Шестопалов А. М., Семенов В. В. // *ХГС*. — 1995. — № 12. — С. 1699.
4. Самет А. В., Шестопалов А. М., Стручкова М. И., Нестеров В. Н., Стручков Ю. А., Семенов В. В. // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1996. — № 8. — С. 2050.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963. — 590 с.
6. Залукаев Л. // *Изв. АН ЛатвССР*. — 1952. — № 5. — С. 71.

Институт органической химии РАН
им. Н. Д. Зелинского, Москва 117913
e-mail: muskat@sacr.ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 18.11.97