

АРИЛМЕТИЛЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРРОЛ-2-ОНОВ И ИХ О-ГЕТЕРОАНАЛОГИ В РЕАКЦИЯХ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА

Нечаева Т.В., Чадина В.В.*, Тимофеева З.Ю., Егорова А.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

**Энгельский технологический институт*

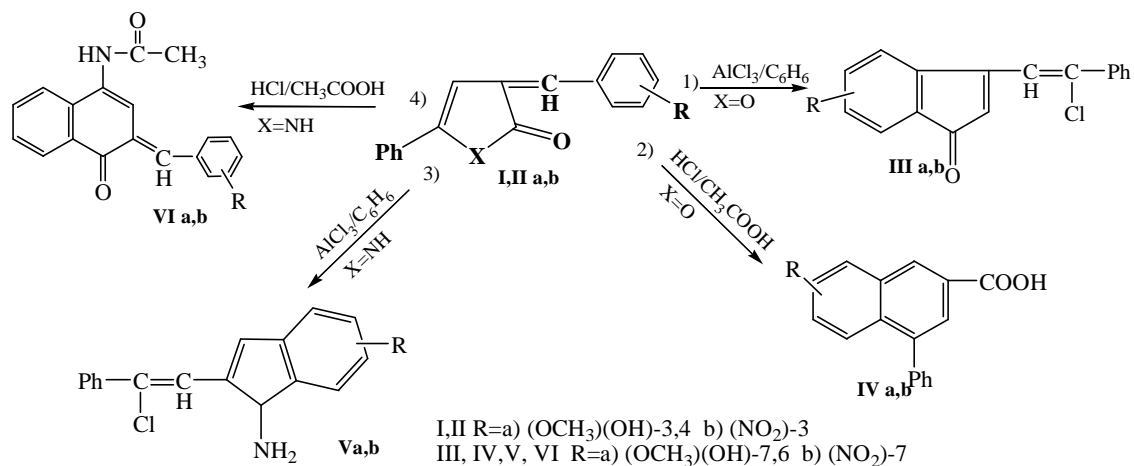
Саратовского государственного технического университета

Арилметиленовые производные пиррол-2-онов и фуран-2-онов(1,П) имеют несколько реакционных центров, с электронодефицитными атомами углерода в положении С₂, экзоциклическом атоме углерода, что делает их перспективными в синтезе сложнопостроенных органических веществ с различного вида биологической активностью. Более детальное тестирование 3-арилиденфуран-2-онов и -пиррол-2-онов выявило у них противомикробные, противовоспалительные, анальгетические, антиаллергические и даже противоопухолевые свойства .

Изучено поведение 3-арилиден-3Н- пиррол(фуран)-2-онов в классических условиях реакции Фриделя-Крафтса - действие AlCl₃ в среде абсолютного бензола и под действием смеси соляной и уксусной кислот. Установлено, кислородсодержащие гетероциклы в классических условиях (1) под действием кислоты Льюиса расщепляют связь С₅ – О фуранонового кольца , что приводит к образованию интермедиата , который далее может стабилизироваться за счёт внутримолекулярного алкилирования, либо происходит атака в о–положение активированного фенильного заместителя, что приводило бы к образованию замещенной нафтойной кислоты, либо возможно осуществление реакции ацилирования в о-положение активированного бензольного кольца, с образованием структуры 3-[2-хлор-2-фенилэтенил]-7R(6R)-1H-инденонов-1(III a,b). Также реакция Фриделя-Крафтса в ряду фуран -2-онов I а-с была изучена в других, более мягких условиях, исключающих образование галогенсодержащих продуктов. Циклизация фуранонов I а-с под действием смеси разбавленной соляной кислоты и уксусной кислоты приводит к образованию замещённых нафтойных кислот. В этих условиях протонируется атом кислорода фуранонового кольца , стабилизация интермедиата может осуществляться за счёт внутримолекулярного алкилирования активированного ароматического фрагмента с образованием замещённых нафтойных кислот (IV a,b).

Было изучено поведение в аналогичных условиях N – содержащих гетероаналогов – 3-арилметилден-3Н-пиррол-2-онов (II а-с) , также рассматривалось взаимодействие в

различных условиях: под действием AlCl_3 в бензоле и под действием смеси соляной и уксусной кислот.



Для N – гетероаналогов в классических условиях реакции (3) происходит расщепление связи $\text{C}_5 - \text{N}$ с образованием интермедиата, стабилизация которого происходит за счёт атаки амидного атома углерода по экзоциклическому ароматическому фрагменту, с последующей нуклеофильной атакой аниона Cl^- по карбокатионному центру, что приводит к образованию соединений 3-амино-2-[2-хлор-2-фенилэтил]-5R(4R)-1H-инденов (V a,b). В условиях кислотного катализа (4) происходит разрыв связи $\text{N}-\text{C}_2$ в соединениях II b,c также наблюдается протонирование гетероатома, что способствует разрыву связи $\text{N}-\text{C}_2$ с последующим ацилированием ароматического кольца, с образованием замещённых бициклических структур.

Спектральные характеристики (ИК-, ЯМР¹H спектроскопии), данные элементного анализа полностью подтверждают предложенные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 05-03-32196).