

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛМЕТИЛЕН-3Н-ПИРРОЛ(ФУРАН)-2-ОНОВ С ДИАЗОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Транковский А.Б., Бурухина О.В., Егорова А.Ю.

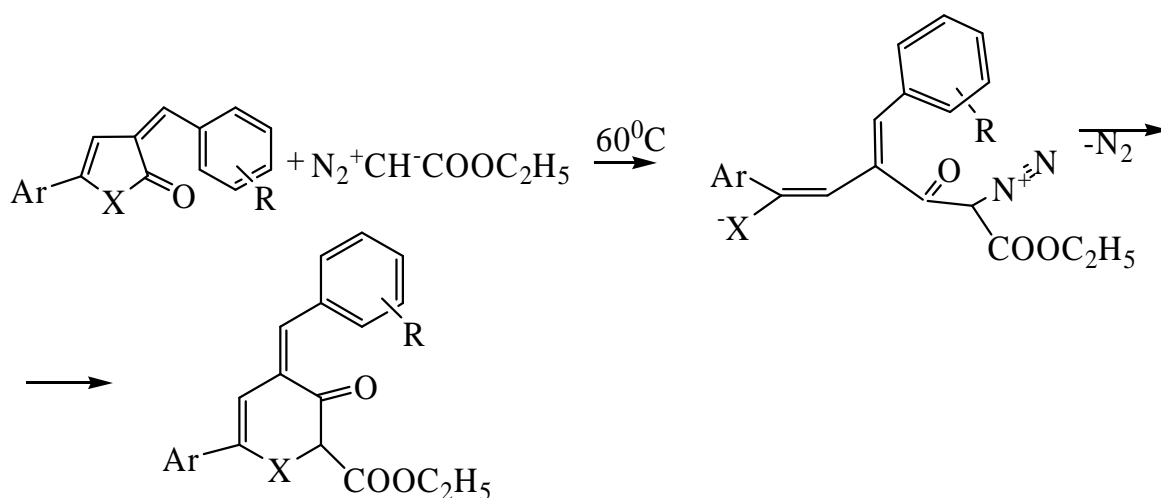
*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

*Саратов, Россия*

Частично ненасыщенные N,O-содержащие пятичленные гетероциклы неароматической природы (пиррол-2-оны и фуран-2-оны), имеющие арилметиленовый заместитель в положении С-3 гетероцикла, занимают особое место в современной органической химии в связи с обнаружением их представителей в составе природных соединений, а также получение на их основе сложнопостроенных веществ с различного вида биологической (антибиотической, бактерицидной, кардиотонической, а также выявленной сравнительно недавно противоопухолевой) активностью. Интерес к алифатическим diaзосоединениям обусловлен особенностью их строения, а также большой и чрезвычайно разнообразной реакционной способностью. Они играют важную роль при получении циклических соединений, конденсированных и каркасных структур, природных соединений, в том числе алкалоидов, гормонов и т. д. Таким образом, так как и алифатические diaзосоединения, и производные пиррол(фуран)-2-она являются многоцентровыми соединениями, обладающими биологической активностью, то изучение особенностей их взаимодействия представляет значительный интерес как в теоретическом, так и в прикладном аспектах.

Арилметиленовые производные пиррол-2-онов и фуран-2-онов является чрезвычайно интересными в химическом отношении соединениями.

В структуре изучаемых соединений содержится несколько реакционных центров, способных подвергаться атаке diaзосусного эфира: экзо- и эндоциклическая двойные углерод-углеродные связи, карбонильная группа, лабильные связи цикла (C-O и C-H). В связи с этим можно было ожидать разнообразных превращений: диполярное циклоприсоединение по двойной углеродной связи гетероцикла, атака по карбонильной группе с образованием эпокси производных, атака по экзоциклической двойной углеродной связи, расщепление цикла за счет внедрения в наиболее лабильные связи цикла.



X=NH Ar=4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> R=H; 2-NO<sub>2</sub>; 3-NO<sub>2</sub>.

X=O Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> R= 2-Cl; 2-NO<sub>2</sub>; 3-NO<sub>2</sub>.

Проведение взаимодействия между арилметиленовыми производными пиррол-2-она и фуран-2-она и диазоуксусным эфиром при 60°C (кипячение в хлороформе при соотношении реагентов 1:1) позволило выделить продукт, который по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии был определен нами как 2-карбэтокси-4-(арилметилен)-6-арил-пирид(пиран)-3-оны.

Образование полученных продуктов можно представить как атаку нуклеофильного центра диазоуксусного эфира на атом углерода субстрата, имеющий наибольший дефицит электронной плотности. Нами проведен квантово-химический расчет методом PM3, на основании данных которого показано, что наибольший  $\delta+$  на атоме углерода карбонильной группы субстрата, на который направлена атака нуклеофильного центра диазоуксусного эфира, что приводит к расщеплению цикла по связи O-C<sup>2</sup> с последующей стабилизацией промежуточной структуры элиминированием молекулы азота и дальнейшей гетероциклизацией цвиттер-иона в пирид(пиран)-3-он.

При изменении условий протекания реакции (смена растворителя) возможно получение других продуктов реакции. Известно, что в реакциях с диазосоединениями на структуру продукта сильно влияет полярность растворителя. При замене хлороформа на неполярный тетрахлорметан можно было надеяться на сохранение азота диазокомпоненты и образование гетероспирановой структуры. Протекание реакции в тетрахлорметане сопровождалось образованием продуктов, отличающихся от полученных ранее.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что диазоуксусный эфир с 3-арилметилен-3Н-пиррол(фуран)-2-онами, не затрагивая другие реакционные центры и без образования гетероспирановых структур, селективно реагирует

по карбонильной группе лактонного цикла, что сопровождается расщеплением цикла и образованием пиридоновой и пираноновой структур.

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