

АРИЛМЕТИЛЕН-3Н-ПИРРОЛ-2-ОН В РЕАКЦИИ С ДИАЗОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

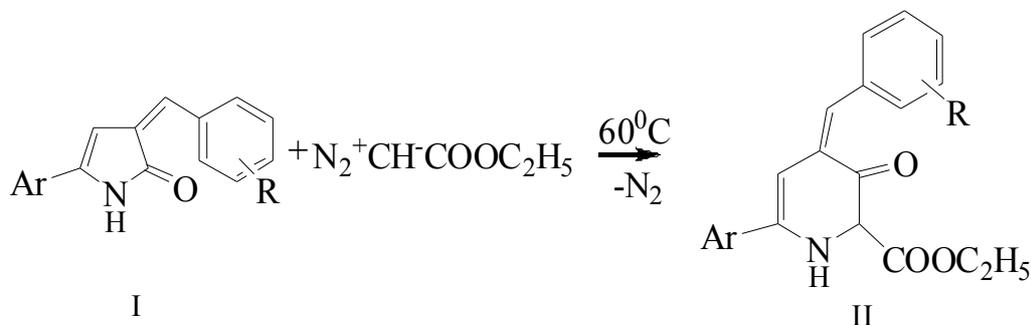
Транковский А.Б., Бурухина О.В.
студенты

Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского
химический факультет, г. Саратов, Российская Федерация
Email: tyrok@list.ru

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

В структуре изучаемых соединений содержится несколько реакционных центров, способных подвергаться атаке диазоуксусного эфира: экзо- и эндоциклическая двойные углерод-углеродные связи, карбонильная группа, лабильные связи цикла (C-N и C-H).

В связи с этим можно было ожидать разнообразных превращений: [1,3] дипольное циклоприсоединение по двойной углеродной связи гетероцикла, атака по карбонильной группе с образованием эпокси производных, атака по экзоциклической двойной углеродной связи, внедрение по N-H связи.



Ar=4-H₃C-C₆H₄ R=H; 2-NO₂; 3-NO₂; 2-Cl.

Взаимодействие между арилметиленовыми производными пиррол-2-она (I) и диазоуксусным эфиром при 60°C (кипячение в хлороформе при соотношении реагентов 1:1) позволило выделить продукты, которые по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР¹H спектроскопии были охарактеризованы как 2-карбэтокси-4-(арилметилен)-6-арил-пиридин-3-оны (I).

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 δ⁺ на атоме углерода карбонильной группы субстрата, на который направлена атака нуклеофильного центра диазоуксусного эфира, что приводит к расщеплению цикла по связи N-C² с последующей стабилизацией промежуточной структуры элиминированием молекулы азота и дальнейшей гетероциклизацией цвиттер-иона в пиридин-3-он.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что диазоуксусный эфир с 3-арилметилен-3Н-пиррол-2-онами, селективно реагирует по карбонильной группе лактонного кольца, что сопровождается расщеплением цикла и образованием пиридоновых структур, не затрагивая другие реакционные центры.

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