

УДК 547.745 + 547.834.22

[3+3] ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ 4,5-ДИБЕНЗОИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 3-АМИНОЦИКЛОПЕНТ-2-ЕНОНОМ. СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТА[*b*]ПИРИДИНОВ

© 2019 г. Д. И. Антонов, М. В. Дмитриев, А. Н. Масливец*

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15
*e-mail: koh2@psu.ru

Поступила в редакцию 16 мая 2018 г.
После доработки 4 марта 2019 г.
Принята к публикации 15 марта 2019 г.

4,5-Дибензоил-1*H*-пиррол-2,3-дионы реагируют с 3-аминоциклопент-2-еноном с образованием *N*-замещенных 2-(4-бензоил-5-оксо-2-фенил-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-3-ил)-2-оксоацетамидов.

Ключевые слова: 4,5-дибензоил-1*H*-пиррол-2,3-дионы, циклические енамины, пятичленные енамины, гетероциклизация, 5*H*-циклопента[*b*]пиридины.

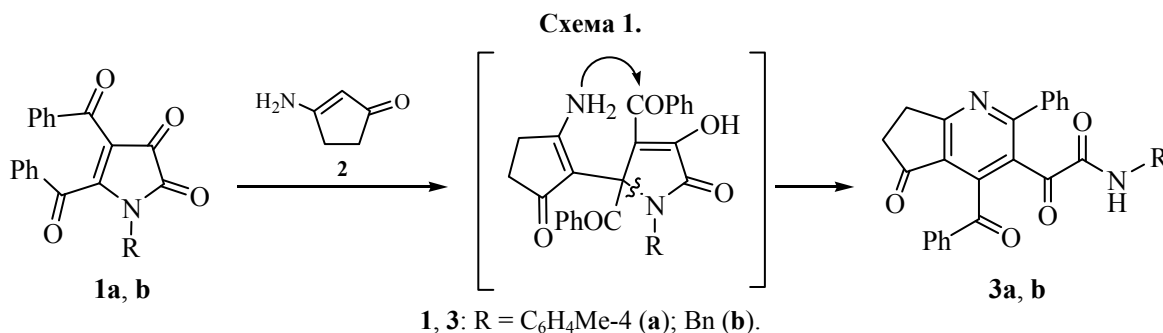
DOI: 10.1134/S0514749219050203

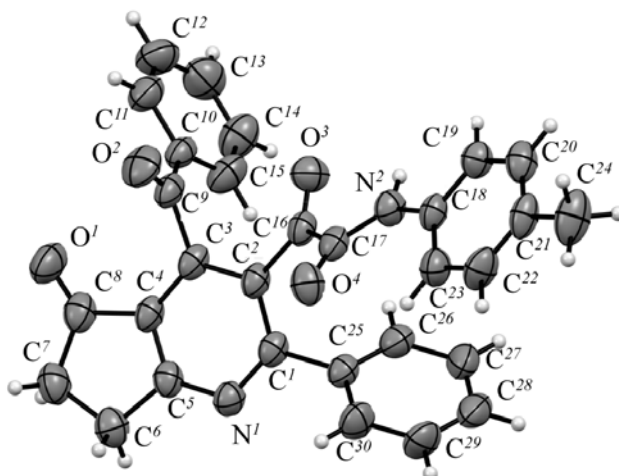
Ранее было показано образование замещенных 1*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридинов и изоксазоло[5,4-*b*]пиридинов при спиро-гетероциклизации 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием 5-амино-1*H*-пирролов и 5-аминоизоксазолов [1]. Использование 3-аминоциклопент-2-енона в качестве 1,3-*C,N* бинуклеофила в реакциях с 1*H*-пиррол-2,3-дионами ранее не описано.

Нами при взаимодействии эквимольных количеств 4,5-дибензоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **1** с 3-аминоциклопент-2-еноном **2** при кипячении в среде безводного 1,4-диоксана в течение 10–12 ч получены *N*-замещенные 2-(4-бензоил-5-оксо-2-фенил-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-3-ил)-2-оксо-ацет-

амиды **3a, b** (схема 1), структура которых подтверждена РСА на примере соединения **3a** (см. рис.).

Согласно данным РСА, соединение **3a** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Циклопентеноновый и пиридиновый циклы плоские в пределах 0.01 и 0.05 Å соответственно. Вследствие нахождения рядом объемных заместителей в пиридиновом цикле при атомах C^3 , C^2 и C^1 все они развернуты под большими углами к плоскости гетероцикла, торсионные углы составили $O^2C^9C^3C^2 - 85.6(4)^\circ$, $O^3C^{16}C^2C^3 - 40.1(4)^\circ$, $C^{26}C^{25}C^1C^2 - 46.4(4)^\circ$. Значимые укороченные контакты в кристалле отсутствуют.





Общий вид молекулы соединения **3a** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

Образование соединений **3** происходит, по-видимому, вследствие последовательной нуклеофильной атаки групп β -СН и NH енаминового фрагмента соединения **2** атомов C^5 и карбонильной группы бензоильного заместителя при атоме C^4 пирролдионов **1** с последующим разрывом связи C^5-N^1 .

Описанная реакция представляет собой удобный препаративный способ синтеза труднодоступной гетероциклической системы 5*H*-циклопента[*b*]пиридина.

2-(4-Бензоил-5-оксо-2-фенил-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-3-ил)-2-оксо-*N*-фенилацетамид (3a**).** Раствор 1 ммоль пирролдиона **1a** и 1 ммоль соединения **2** в 10 мл безводного 1,4-диоксана кипятили 10 ч, растворитель упаривали. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол–этилацетат, 5:1). Выход 55%, т.пл. 247–249°C (этанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3334 (NH), 1715, 1695, 1673, 1650 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.26 с (3H, CH_3), 2.77–2.85 м (2H, $C^7\text{H}_2$), 3.44–3.50 м (2H, $C^6\text{H}_2$), 6.99–7.03 м (2H_{аром}), 7.04–7.08 м (2H_{аром}), 7.41 д (2H_{аром}), 7.42–7.43 м (2H_{аром}), 7.44 д (1H_{аром}), 7.53–7.59 м (1H_{аром}), 7.60–7.65 м (2H_{аром}), 7.78–7.83 м (2H_{аром}), 8.24 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.0 (CH_3), 29.6 (C^7), 36.1 (C^6), 120.0, 125.8, 128.2, 128.9, 129.1, 129.4, 129.7, 130.7, 133.5, 134.3, 135.3, 136.3, 139.2, 147.3, 156.7, 165.2, 176.1, 192.3, 193.4, 201.6. Найдено, %: С 76.09; Н 4.77; N 5.49. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 75.94; Н 4.67; N 5.90.

Рентгеноструктурный анализ соединения **3a** выполнен на монокристалльном дифрактометре

Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [2]. Сингония кристалла моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, a 7.623(2), b 31.043(8), c 10.201(4) Å, β 102.92(3)°, V 2352.6(13) Å 3 , Z 4. Структура расшифрована с помощью программы Superflip [3] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL [4] с графическим интерфейсом OLEX2 [5]. Атом водорода группы NH уточнен независимо в изотропном приближении. При уточнении остальных водородных атомов использована модель *наездника*. Исследованный кристалл уточнен с использованием файла данных с интенсивностями отражений формата HKLF 5 как двойник с двумя компонентами. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0524, wR_2 0.1088 [для 2944 отражений с $I > 2\sigma(I)$], R_1 0.1821, wR_2 0.1282 (для всех 8852 независимых отражений), S 0.749, соотношение компонент двойникования 0.7856(7):0.2144(7). Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1841435 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

***N*-Бензил-2-(4-бензоил-5-оксо-2-фенил-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-3-ил)-2-оксо-ацетамид (**3b**)** синтезирован аналогично. Выход 45%, т.пл. 129–132°C (2-пропанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3122 (NH), 1748, 1717, 1675, 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.77–2.82 м (2H, $C^7\text{H}_2$), 3.43–3.48 м (2H, $C^6\text{H}_2$), 4.11 д (2H, J 6.2 Гц, NHCH_2), 6.85–6.91 м

(3H_{аром}), 7.21–7.25 м (3H), 7.40–7.45 м (4H_{аром}), 7.45–7.49 м (1H_{аром}), 7.54–7.62 м (3H_{аром}), 7.76–7.82 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.6 (C⁷), 36.1 (C⁶), 43.5 (C_{CH₂Ph}), 125.7, 127.8, 128.6, 128.7, 128.8, 129.1, 129.4, 129.7, 130.5, 134.2, 136.3, 136.8, 139.3, 147.0, 159.2, 165.0, 175.9, 191.9, 193.3, 201.7. Найдено, %: C 76.29; H 4.85; N 5.32. C₃₀H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: C 75.94; H 4.67; N 5.90.

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two в виде пасты в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Bruker Avance III HD 400 [рабочая частота 400 (¹H) и 100 (¹³C) МГц] в CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Полноту протекания реакций определяли методом ультра-ВЭЖХ-МС на приборе Waters ACQUITY UPLC I-Class (колонка Acquity UPLC VEN C18 1.7 мкм, подвижная фаза – ацетонитрил–вода, скорость потока 0.6 мл/мин, УФ детектор ACQUITY UPLC PDA eλ Detector, масс-детектор Xevo TQD). Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом ТСХ на пластинках Merck Silica gel 60 F₂₅₄, элюент – толуол–этилацетат, 5:1, проявляли парами иода и УФ излучением 254 нм. Для колоночной

хроматографии применяли Silicagel 60 (Acros Organics, 0.06–0.2 мм).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-590357), Минобрнауки РФ (проекты №№ 4.6774.2017/8.9, 4.5894.2017/7.8) и Правительства Пермского края.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubovtsev A.Y., Dmitriev M.V., Silaichev P.S., Antonov D.I., Maslivets A.N. *Synthesis*. **2017**, *49*, 2223. doi 10.1055/s-0036-1588407
2. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
3. Palatinus L., Chapuis G. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786. doi 10.1107/S0021889807029238
4. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3. doi 10.1107/S2053229614024218
5. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339. doi 10.1107/S0021889808042726

[3+3] Cyclocondensation of 4,5-Dibenzoyl-1*H*-pyrrole-2,3-diones with 3-Aminocyclopent-2-enone. Synthesis of Cyclopenta[*b*]pyridines.

D. I. Antonov, M. V. Dmitriev, and A. N. Maslivets*

Perm State University, 614990, Russia, Perm, ul. Bukireva 15

*e-mail: koh2@psu.ru

Received May 16, 2018; revised March 04, 2019; accepted March 15, 2019

4,5-Dibenzoyl-1*H*-pyrrole-2,3-diones react with 3-Aminocyclopent-2-enone to form *N*-substituted 2-(4-benzoyl-5-oxo-2-phenyl-5*H*-cyclopenta[*b*]pyridin-3-yl)-2-oxoacetamides.

Keywords: 4,5-dibenzoyl-1*H*-pyrrole-2,3-diones, cyclic enamines, five-membered enamines, heterocyclization, 5*H*-cyclopenta[*b*]pyridines