ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 55, № 8, с. 1304–1306

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.816 + 547.642 + 546.47 + 547.514

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-(3-АРИЛПРОПЕНОИЛ)-2*H*-ХРОМЕН-2-ОНОВ С МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОПЕНТАНКАРБОКСИЛАТОМ И ЦИНКОМ

© 2019 г. Е. А. Никифорова*, Н. Ф. Кириллов, Д. В. Байбародских

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

Поступила в редакцию 12 марта 2019 г.
После доработки 15 мая 2019 г.
Принята к публикации 30 мая 2019 г.

В результате взаимодействия 3-(3-арилпропеноил)-2*H*-хромен-2-онов с метиловым эфиром 1-бромциклопентанкарбоновой кислоты и цинком после гидролиза реакционной смеси выделены продукты присоединения по двойной связи гетероциклического фрагмента, существующие в енольной форме.

Ключевые слова: реакция Реформатского, алициклические реактивы Реформатского, метил 1-бромциклопентанкарбоксилат, 2-оксохромены, α,β-непредельные карбонильные соединения.

DOI: 10.1134/S0514749219080226

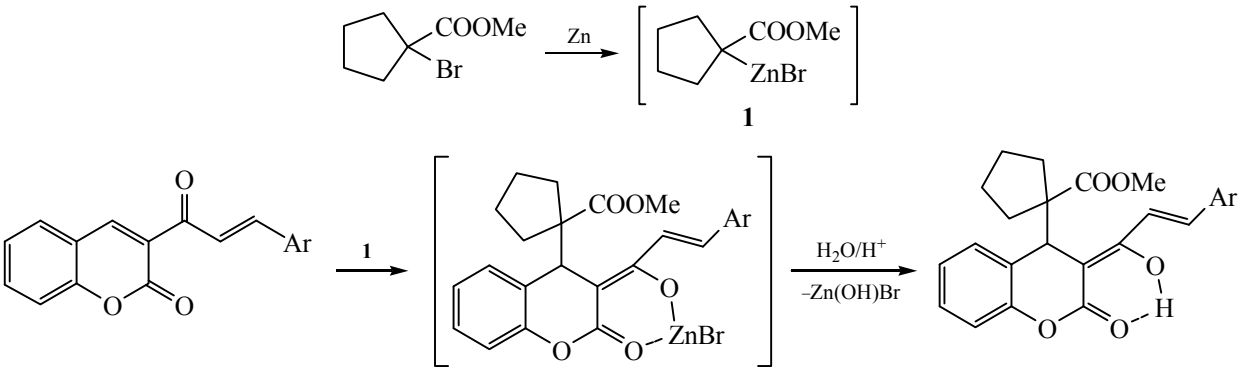
Карбоциклические реактивы Реформатского взаимодействуют с халконами с образованием замещенных спиродигидропиран-2-онов, обладающих анальгетической активностью [1–3], а с 3-замещенными 2-оксохроменами образуют продукты присоединения по двойной углерод-углеродной связи пиран-2-онового фрагмента [4].

Нами было обнаружено, что при взаимодействии реактива Реформатского **1**, полученного из метил 1-бромциклопентанкарбоксилата и цинка, с 3-(3-арилпропеноил)хромен-2-онами (**2a**, **b**), несмотря на присутствие в соединениях **2a**, **b** двух фрагментов C=C–C=O, происходит присоединение исключительно по двойной связи гетероцикла с образованием промежуточных продуктов **3**. Циклизации промежуточных продуктов, подобно описанной для халконов [1,3], не происходит, и после гидролиза реакционной массы выделены метил 1-{(*Z*)-3-[(*E*)-3-арил-1-гидроксиаллилиден]-2-оксо-хроман-4-ил}циклопентанкарбоксилаты (**4a**, **b**) (схема 1).

Структура полученных соединений установлена на основании данных спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H. О том, что кратная связь арилпропеноильного фрагмента соединений **2** не вступает в реакцию присоединения, свидетельствует наличие в спектрах ЯМР ^{1}H продуктов **4** дублетов с химическими сдвигами 6.98–7.02 м.д. и 7.60–7.67 м.д. (*J* 15.6 Гц), принадлежащих протонам при кратной углерод-углеродной связи в *транс*-положении. Это связано, вероятно, с большей реакционной способностью двойной связи лактонного цикла в соединениях **2**, что было отмечено в работе [5] при изучении их взаимодействия с дибромкетонами и цинком.

Присутствие в спектрах ЯМР ^{1}H соединений **4a**, **b** синглетов метоксильных групп при 3.58–3.59 м.д. позволяет утверждать, что внутримолекулярной циклизации интермедиатов **3a**, **b** с образованием дигидропиранонов не происходит. Это можно объяснить возникновением координационной связи между цинком и кислородом карбонильной группы 2-оксохроменового фрагмента, благодаря чему не происходит сближения метоксикарбонильной группы и енолятного атома кислорода и не может быть осуществлена атака последнего на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы.

Схема 1.



2a, **b** **3a**, **b** **4a**, **b**

Ar = Ph (**a**), 4-ClC_6H_4 (**b**).

Наличие одного набора сигналов спектров ЯМР ^{1}H полученных соединений, присутствие в них синглета протонов гидроксильной группы в области 12.93–12.97 м.д., а также только одного сигнала протонов хроменового цикла в области 4.40–4.42 м.д. указывает, что полученные соединения существуют полностью в енольной форме **4**. Устойчивость ей, вероятно, придает существующая в молекуле система сопряжений, а также наличие внутримолекулярной водородной связи. О наличии сопряжения карбонильной группы хроменовых фрагментов с двойными углерод-углеродными связями и водородных связей позволяет судить также низкая частота этих карбонильных групп в ИК спектрах (1643–1646 см$^{-1}$).

Соединения 4a, b (*общая методика*). Смесь 10 ммоль 3-(3-арилпропеноил)хромен-2-она, 25 ммоль метилового эфира 1-бромциклопентанкарбоновой кислоты, 3 г цинка, каталитического количества $HgCl_2$, 20 мл бензола, 20 мл ТГФ и 1 мл ГМФТА кипятили 4 ч, охлаждали, сливали с избытка цинка, гидролизовали 5%-ной уксусной кислотой, органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали этилацетатом. После высушивания экстракта безводным сульфатом натрия растворители отгоняли и синтезированные соединения перекристаллизовывали из этилацетата.

Метил 1-[(*Z*)-3-((*E*)-1-гидрокси-3-фенилаллилиден)-2-оксохроман-4-ил]циклопентан-1-карбоксилат (4a). Выход 1.94 г (48%), т.пл. 158–159°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1727, 1643 (C=O), 1617 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.35–2.10 м [8H, $(CH_2)_4$], 3.59 с (3H, MeO), 4.42 с (1H, CH), 7.02 д (1H, CH=, *J* 15.6 Гц), 7.10 т (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.13 д (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.16 д (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.29 т (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.40 т (1H, C_6H_5, *J* 7.8 Гц), 7.42 т (2H, C_6H_5, *J* 7.8 Гц), 7.60 д (2H, C_6H_5, *J* 7.8 Гц), 7.67 д (1H, CH=, *J* 15.6 Гц), 12.97 с (1H, OH). Найдено, %: C 74.41; H 6.05. $C_{25}H_{24}O_5$. Вычислено, %: C 74.24; H 5.98.

Метил 1-{(*Z*)-3-[(*E*)-1-гидрокси-3-(4-хлорфенил)аллилиден]-2-оксохроман-4-ил}циклопентан-1-карбоксилат (4b). Выход 2.46 г (56%), т.пл. 178–179°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1718, 1645 (C=O), 1624 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.36–2.10 м [8H, $(CH_2)_4$], 3.58 с (3H, MeO), 4.40 с (1H, CH), 6.98 д (1H, CH=, *J* 15.6 Гц), 7.10 т (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.13 д (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.16 д (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.29 т (1H$_{аром}$, $C_6H_{4оксохроман}$, *J* 7.5 Гц), 7.38 д (2H, 4-ClC_6H_4, *J* 8.4 Гц), 7.52 д (2H, 4-ClC_6H_4, *J* 8.4 Гц), 7.60 д (1H, CH=, *J* 15.6 Гц), 12.94 с (1H, OH). Найдено, %: C 68.56; H 5.19, Cl 7.96. $C_{25}H_{23}ClO_5$. Вычислено, %: C 68.41; H 5.28; Cl 8.08.

ИК спектры синтезированных соединений получены на Фурье-спектрометре Spectrum Two фирмы PerkinElmer в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^{1}H растворов этих соединений в $CDCl_3$ записаны на спектрометре Mercury Plus-300 (300 МГц), внутренний стандарт – ТМС.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00509) и Правительства Пермского края.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОХ*. **2008**, *78*, 1189. [Kirillov N.F., Gavrilov A.G. *Russ. J. Gen. Chem*. **2008**, *78*, 1422.] doi 10.1134/S1070363208070244
2. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 975. [Kirillov N.F., Gavrilov A.G. *Russ. J. Org. Chem*. **2008**, *44*, 963.] doi 10.1134/S1070428008070051
3. Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Гаврилов А.Г., Марданова Л.Г., Вахрин М.И. *Хим.-фарм. ж*. **2013**, *47*, 41. [Kirillov N.F., Makhmudov R.R., Gavrilov A.G., Mardanova L.G., Vakhrin M.I., *Pharm. Chem. J*. **2013**, *47*, 40.] doi 10.1007/s11094-013-0892-7
4. Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Никифорова Е.А., Марданова Л.Г. *Хим.-фарм. ж*. **2015**, *49*, 13. [Kirillov N.F., Makhmudov R.R., Nikiforova E.A., Mardanova L.G. *Pharm. Chem. J*. **2015**, *49*, 506.] doi 10.1007/s11094-015-1315-8
5. Щепин В. В., Калюжный М. М., Русских Н. Ю. *ХГС*. **2004**, *40*, 1108. [Shchepin V.V., Kalyugnii M.M., Russkikh N.Yu. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2004**, *40*, 956.] doi 10.1023/B:COHC.0000044582.88939.04

Interaction of 3-(3-Arylpropenoyl)-2*H*-chromene-2-ones with Methyl 1-Bromocyclopentanecarboxylate and Zinc

E. A. Nikiforova*, N. F.Kirillov, and D. V. Baibarodskikh

Perm State National Research University, 614990 Russia, Perm, ul. Bukireva 15
**e-mail: vikro@ya.ru*

Received March 12, 2019; revised May 15, 2019; accepted May 30, 2019

As a result of the interaction of 3-(3-arylpropenoyl)-2*H*-chromen-2-ones with methyl 1-bromocyclopentane-carboxylate and zinc, products of addition of the Reformatsky reagent to the double bond of the heterocyclic fragment were isolated after hydrolysis of the reaction mixture. Synthesized compounds exist in the enolic form.

Keywords: Reformatsky reaction, alicyclic Reformatsky reagents, methyl 1-bromocyclopentanecarboxylate, 2-oxochromenes, α,β-unsaturated carbonyl compounds