

УДК 547.541.1 + 547.412.12

СПОНТАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ 1,3-ИНДАНДИОНА С 2-ХИНОЛИНКАРБАЛЬДЕГИДОМ

© 2021 г. М. В. Сигалов^{a, *}, Б. А. Шаинян^{b, **}

^a Ben-Gurion University of the Negev, Israel, 84104 Beer-Sheva

*e-mail: msigalov@bgu.ac.il

^b ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**e-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

Взаимодействие 1,3-индандиона с 2-хинолинкарбальдегидом приводит к 2-[(3-гидрокси-1-оксо-1*H*-инден-2-ил)(хинолин-2-ил)метиле]-1*H*-инден-1,3(2*H*)-диону и является первым примером спонтанного окисления первично образующегося диаддукта Михаэля.

Ключевые слова: 1,3-индандион, 2-хинолинкарбальдегид, конденсация, автоокисление

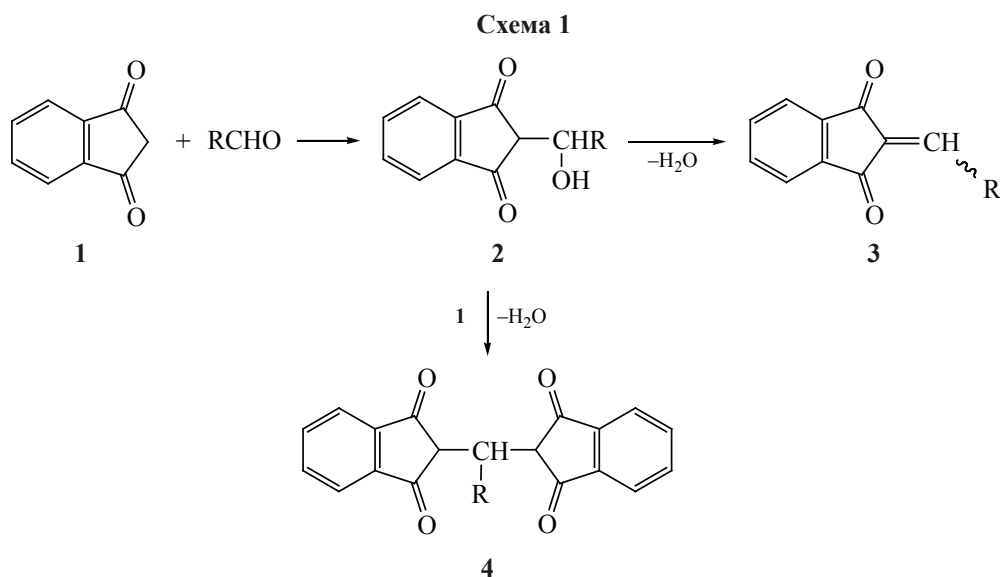
DOI: 10.31857/S0514749221110112

1,3-Индандион (**1**) как сильная СН-кислота (pK_a 7.3) легко реагирует с альдегидами, давая аддукты **2** или, после дегидратации, соответствующие 2-(*R*-метилензамещенные) продукты конденсации **3**. Реакция может идти также с образованием диаддуктов Михаэля **4** (схема 1).

Направление реакции зависит как от строения реагентов, так и от условий проведения реакции. Известно, что реакции с альдегидами, содержащими π -избыточные гетероциклические заместители (пиррол, фуран, тиофен и др.), приводят к образованию метилидензамещенных аддуктов **2**, но диаддукты **4** с этими альдегидами не описаны. Замещенные бензальдегиды в зависимости от условий образуют или аддукты **2** (в условиях кислотного катализа [1]) или диаддукты **4** (в этаноле или водной щелочи [2]). Однако 4-диметиламинобензальдегид, содержащий наиболее донорный заместитель в бензольном цикле, независимо от условий реакции, дает только аддукт **2** [3]. В слу-

чае π -дефицитных гетероциклических альдегидов картина более сложная. Например, в условиях основного катализа (в присутствии пиперидина), 3- и 4-пиридинкарбальдегиды образуют с 1,3-индандионом моноаддукты **2** [4], тогда как 2-пиридилкарбальдегид в этих условиях дает диаддукт **4**. В то же время, альдегиды с более электронодефицитными гетероциклами (3- или 4-пиридазин) образуют только диаддукты **4** [5]. Ранее мы показали, что конденсация дикетона **1** и его 5,6-диметокси- и 5,6-дихлорзамещенных с 2-пиридинкарбальдегидом **5** дает аддукты Михаэля **6a** состава 2:1, 2,2'-(пиридин-2-илметиле)бис(1*H*-инден-1,3(2*H*)-дионы), существующие в равновесии с енольными формами **6b** (схема 2) [6].

В продолжение исследований продуктов конденсации гетероароматических альдегидов с циклическими кетонами мы провели конденсацию 1,3-индандиона (**1**) с 2-хинолинкарбальдегидом (**7**), как ближайшим аналогом альдегида **5**, по

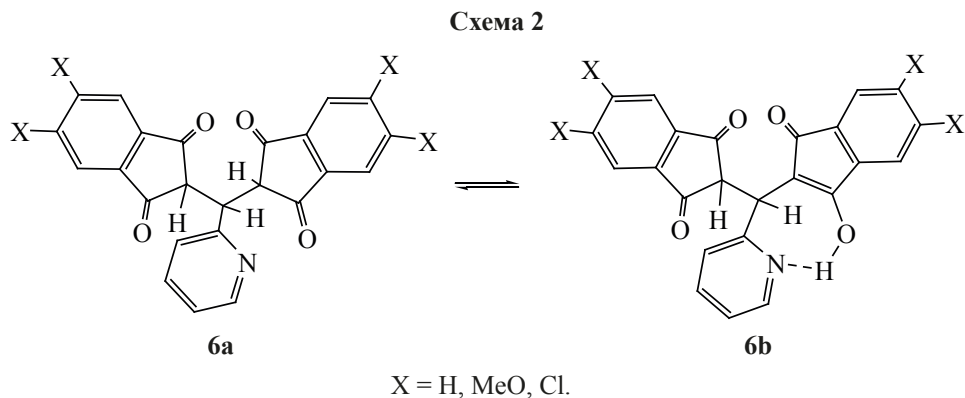


ранее описанной методике [6]. Следует отметить, что эта же реакция была проведена ранее в атмосфере аргона [5] и, по мнению авторов, ее продуктом было цвиттер-ионное соединение **8**.

Однако проведенный нами ЯМР анализ показал, что структура **8** не соответствует действительности, а полученный продукт представляет собой 2-[(3-гидрокси-1-оксо-1*H*-инден-2-ил)(хинолин-2-ил)метил]-1*H*-инден-1,3(2*H*)-дион (**9**), т.е. является продуктом окисления промежуточно нестабильного диаддукта **8a** (схема 3).

Ни в одной из вышеприведенных работ продукты окисления аддуктов не наблюдали, поэтому неожиданное образование продукта **9** в отсутствие специально введенного окислителя можно рассматривать как первый пример спонтанного окисления аддуктов Михаэля циклоалканонов с альдегидами.

На явное отличие продукта **9** от синтезированных нами ранее аддуктов **6**, аналогичных по строению аддукту **8a** (схемы 2, 3), указывает его окраска (темно-красные кристаллы), резко отличающаяся от бесцветной ($X = \text{MeO}$) или светло-желтой ($X = \text{H}, \text{Cl}$) окраски кристаллов продуктов **6**. Вывод [5] о цвиттер-ионном строении продукта был основан лишь на отсутствии сигналов СН группы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Кроме того, авторы не наблюдали сигналов лабильных протонов ОН или NH, обычно хорошо видимых в растворе ДМСО. В то же время, наблюдаемые спектры ЯМР, а также наличие длинноволновой полосы 490 нм в УФ спектре и данные элементного анализа полностью соответствуют структуре продукта окисления **9**. Механизм окисления, динамический ЯМР продукта **9** и теоретические расчеты будут предметом отдельного сообщения.

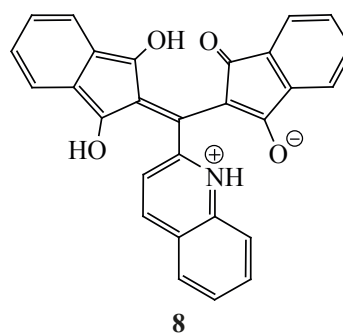


Взаимодействие 1,3-индандиона (1) с 2-хинолинкарбальдегидом (7). Смесь 0.535 г (3.7 ммоль) 1,3-индандиона (1), 0.285 г (1.8 ммоль) 2-хинолинкарбальдегида (7) в 10 мл абсолютного этанола продували аргоном в течение 30 мин, затем 2 ч перемешивали при кипении в атмосфере аргона и оставляли на ночь. Образовавшийся кирпично-красный осадок отделяли, промывали толуолом и сушили на воздухе. Выход 0.45 г (58%), т.пл. > 300°C (разл.). ИК спектр, CD₂Cl₂, ν , см⁻¹: 3046, 2984, 2686, 2306, 2031, 1713, 1421, 1363, 1275, 1256, 1246. УФ спектр (CD₂Cl₂), λ , нм: 239, 339, 386, 490. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 16.28 уш.с (1H), 8.78 д (1H, *J* 8.5 Гц), 8.46 д (1H, *J* 8.5 Гц), 8.12 т (1H, *J* 7.3 Гц), 7.97 д (1H, *J* 8.2 Гц), 7.83 т (1H, *J* 7.3 Гц), 7.72 д (1H, *J* 8.2 Гц), 7.37 уш.м (2H), 7.10 уш.м (4H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 190.5, 189.1, 160.0, 141.8, 141.3, 139.2, 138.0, 133.3, 132.8, 129.2, 129.0, 128.2, 1287.0, 127.7, 125.3, 124.8, 123.1, 122.5, 120.9, 114.5. Найдено, %: С 78.24; Н 3.58; N 3.21. C₂₈H₁₅NO₄. Вычислено, %: С 78.31; Н 3.52; N 3.26.

ИК спектры регистрировали на приборе Varian 3100 FT-IR (USA) в тонком слое. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker AMX-500 (Germany) на рабочих частотах 500 (¹H), 125 (¹³C) МГц в CD₂Cl₂. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов (¹H) или атомов углерода (¹³C) растворителя и приведены относительно ТМС. Использовали коммерческие реагенты (Aldrich) без дополнительной очистки.

ВЫВОДЫ

Взаимодействие 1,3-индандиона с 2-хинолинкарбальдегидом приводит не к диаддукту, как



предполагалось ранее, а к продукту его окисления, 2-[(3-гидрокси-1-оксо-1*H*-инден-2-ил)(хинолин-2-ил)метиле]-1*H*-инден-1,3(2*H*)-диону. Обнаруженная реакция отличается от реакции с 2-пиридинкарбальдегидом, останавливающейся на стадии образования диаддукта и является первым примером спонтанного окисления аддуктов циклоалканонов с альдегидами.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сигалов Марк Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7609-9030>

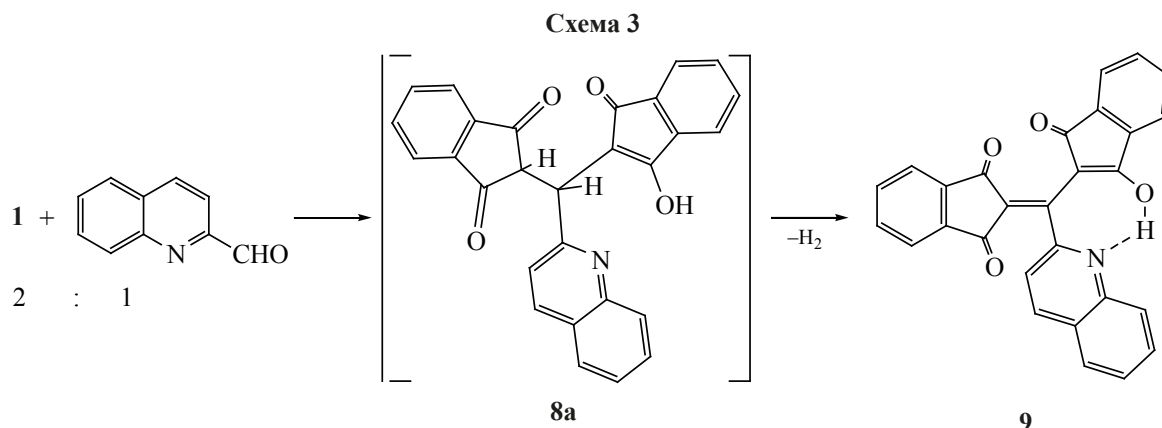
Шаинян Баграт Арменович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4296-7899>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodorkovsky V., Mazor R.A., Ellern A. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 2878–2880. doi 10.1107/S0108270196007457
2. Гейта Л., Далберга И., Ванга Г. *Изв. Латв. Акад. наук, сер. хим.* **1966**, 70–74. [Geita L., Dalberga I.,



- Vanags G. *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kimijas Serija*. **1966**, 70–74.]
3. Nemati F., Heravi M.M., Rad R.S. *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 1825–1831. doi 10.1016/S1872-2067(11)60455-5
4. Rehse K., Brandt F. *Arch. Pharm.* **1984**, 317, 54–58. doi 10.1002/ardp.19843170111
5. Franz C., Heinisch G., Holzer W., Mereiter K., Strobl B., Zheng C. *Heterocycles*. **1995**, 41, 2527–2551. doi 10.3987/COM-95-7203
6. Sigalov M., Lemcoff N.G., Shainyan B., Chipanina N., Aksamentova T. *Eur. J. Org Chem.* **2010**, 2010, 2800–2811. doi 10.1002/ejoc.201000026

Self-Oxidation of the Product of Condensation of 1,3-Indanedione with 2-Quinolinecarbaldehyde

M. V. Sigalov^{a, *} and B. A. Shainyan^{b, **}

^a Ben-Gurion University of the Negev, 84104 Beer-Sheva, Israel

*e-mail: msigalov@bgu.ac.il

^b A. E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia

**e-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Received June 6, 2021; revised June 21, 2021; accepted June 25, 2021

The reaction of 1,3-indanedione with 2-quinolinecarbaldehyde results in the formation of 2-[(3-hydroxy-1-oxo-1*H*-inden-2-yl)(quinolin-2-yl)methyl]nyl-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione, which is the first example of self-oxidation of the initially formed Michael diadduct.

Keywords: 1,3-indanedione, 2-quinolinecarbaldehyde, condensation, self-oxidation