

А. С. Фисюк, М. А. Воронцова

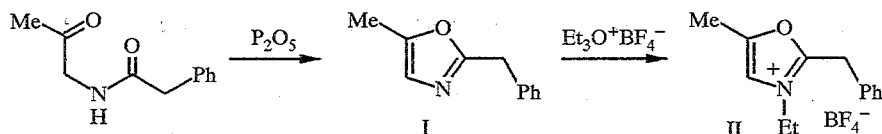
НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА СОЛЕЙ ОКСАЗОЛИЯ В Δ^3 -ПИРРОЛИН-2-ОНЫ

Впервые показана возможность рециклизации солей оксазолия под действием оснований в Δ^3 -пирролин-2-оны.

Рециклизации гетероциклических соединений, инициируемые присоединением нуклеофила и раскрытием цикла, известны давно. К ним относится, например, перегруппировка пирилиевых солей [1], перегруппировка пиронов под действием оснований [2]. С того момента, когда Ван дер Пласом впервые был сформулирован «механизм ANRORC», прошло более 35 лет [3, 4]. За это время были обнаружены десятки новых реакций ароматических и неароматических гетероциклических систем, протекающих по этой схеме. К их числу относятся, например, перегруппировки пиридиновых и пиримидиновых солей (перегруппировка Коста—Сагитулина [5, 6]), кислородсодержащих гетероциклов (4Н-1,3-оксазининовых солей [7]).

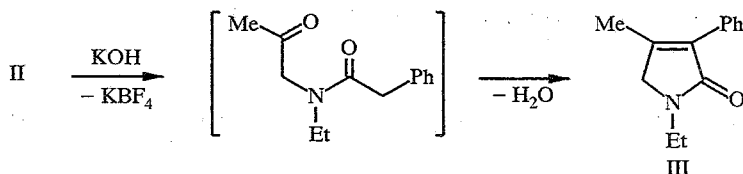
Общим в семействе перечисленных перегруппировок является то, что в ходе реакции в качестве промежуточных продуктов образуются карбонилсодержащие бифункциональные соединения, способные к внутримолекулярной циклизации с образованием новой связи C=C, а не C—N, как в случае перегруппировки Димрота [8]. Однако перегруппировки этого типа в отличие от перегруппировки Димрота [9] изучены в основном на примере шестичленных гетероциклов.

С целью изучения возможности рециклизации пятичленных гетероциклов по схеме ANRORC, включающей на стадии Ring Closure образование новой связи C=C, мы получили тетрафторборат 2-бензил-5-метил-3-этилоксазолия (II) взаимодействием оксазола I с тетрафторборатом триэтилоксония по методике работы [10].



Нагревание соединения II со спиртовым раствором КОН приводит к N-этил-4-метил-3-фенил- Δ^3 -пирролин-2-ону (III) с выходом 70%.

В спектре ПМР тетрафторбората II сигнал ароматического протона 4-Н наблюдается в виде синглета при 7,61, а сигналы протонов группы N—Et представляют собой кватер при 4,34 и триплет при 1,47 м. д. В ИК спектре соединения III наблюдается интенсивная полоса поглощения C=O в области 1700 см^{-1} . В спектре ПМР пирролинона III сигналы метиленовых протонов 5-Н наблюдаются в виде синглета при 3,84, а сигналы группы N—Et в виде кватерта при 3,52 и триплета при 1,18 м. д. Спектр ЯМР ^{13}C соответствует структуре соединения III.



Показанная нами возможность рециклизации солей оксазолия под действием оснований является первым примером перегруппировки азолов, протекающей подобно известной изомеризационной рециклизации, изученной на примере шестичленных азотистых гетероциклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Bruker-AC 200 P и Tesla BS-587 (80 МГц) в CDCl_3 . Внутренний стандарт ТМС. ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Spexord IR-75 в растворах CHCl_3 . Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление парами йода и УФ светом.

2-Бензил-5-метилоксазол (I). Растворяют 0,50 г (2,6 ммоль) N-2-оксипропил-1-фенилацетамида [11] в абсолютном бензоле и кипятят с P_2O_5 (8 ммоль) до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ), затем нейтрализуют насыщенным раствором Na_2CO_3 . Экстрагируют бензолом, после отгонки растворителя получают 0,37 г (77%) 2-бензил-5-метилоксазола. $T_{\text{кип}} 117\text{--}120^\circ\text{C}$ (8 мм рт. ст.) [12]. ИК спектр: 1610, 1590, 1505 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

Тетрафторборат N-этил-2-бензил-5-метилоксазолия (II). К раствору 0,50 г (2,9 ммоль) 2-бензил-5-метилоксазола в 15 мл хлористого метилена по каплям добавляют 0,63 г (3,3 ммоль) тетрафторбората триэтилоксония в 10 мл хлористого метилена. Реакционную смесь оставляют на ночь, затем растворитель отгоняют и остаток растирают с абсолютным эфиром. Выпавшие кристаллы отделяют, получают 0,72 г (86%) тетрафторбората N-этил-2-бензил-5-метилоксазолия, $T_{\text{пл}} 120\text{--}122^\circ\text{C}$ (разл.). Спектр ПМР: 7,61 (1H, c, 4-H); 7,42 (5H, c, Ph); 4,58 (2H, c, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 4,34 (2H, k, $J^3=7,2$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2,49 (3H, c, 5- CH_3); 1,47 (3H, t, $J^3=7,2$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Найдено, %: C 54,33; H 5,87. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{NO}$. Вычислено, %: C 54,01; H 5,58.

N-Этил-4-метил-3-фенил-2-оксо- Δ^3 -пирролина (III). В раствор 0,7 г КОН в 50 мл этанола вносят 0,50 г (1,7 ммоль) соединения II, нагревают до кипения в токе инертного газа, затем охлаждают и нейтрализуют 10% HCl . Растворитель отгоняют, остаток экстрагируют бензолом (2×15 мл). После отгонки растворителя остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CHCl_3 —этилацетат, 2 : 1). Получают 0,278 г (80%) пирролинона III. R_f 0,39 (жидкость). ИК спектр: 1700 (CON), 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР: 7,39 (5H, m, Ph); 3,84 (2H, c, 5-H); 3,52 (2H, k, $J_3=7,3$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2,10 (3H, c, 4- CH_3); 1,18 м. д. (3H, t, $J_3=7,3$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C : 170,5 ($\text{C}=\text{O}$), 147,4, 132,5 ($\text{C}=\text{C}$); 132,0, 128,8, 127,8, 126,9 (Ph), 53,7 (C_5), 36,8 (NCH_2CH_3), 14,0, 13,7 м. д. (4- CH_3 , NCH_2CH_3). Найдено, %: C 77,48; H 7,67. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено, %: C 77,58; H 7,51.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33119a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский И. Ф., Дорофеев Г. Н., Простаков Н. С., Шерстюк В. П., Чумаков Ю. И. // Гетероциклы в органическом синтезе. — Киев: Техніка, 1970. — С. 142.
2. Реакции и методы исследования органических соединений / Под. ред. И. Л. Кнуныца, Н. Н. Мельникова, В. Д. Симонова. — М.: Химия, 1983. — С. 26.
3. Valk J. de, Plas H. C. van der // Rec. trav. chim. Pays — Bas. — 1971. — Vol. 90. — P. 1239.
4. Plas H. C. van der // Accounts Chem. Res. — 1978. — Vol. 11. — P. 462.
5. Сазитуллин Р. С., Кост А. Н. // ЖОрХ. — 1980. — Т. 16. — С. 658.
6. Sagitullin R. S., Kost A. N., Danagulyan G. G. // Tetrah. Lett. — 1978. — N 43. — P. 4135.
7. Fyssiuk A. S., Vorontsova M. A., Sagitullin R. S. // Mendeleev Commun. — 1993. — N 6. — P. 249.
8. Dimrot O. // Ann. — 1909. — Bd 364. — S. 183.
9. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. // Именные реакции в органической химии. — М.: Химия, 1976. — С. 180.
10. Gompper R., Effenberger F. // Chem. Ber. — 1959. — Bd 92. — S. 1928.
11. Wineholt R. Z., Wyss E., Moore G. A. // J. Org. Chem. — 1966. — Vol. 31. — P. 48.
12. Korte F., Storiko K. // Chem. Ber. — 1960. — Bd 93. — S. 1033.