

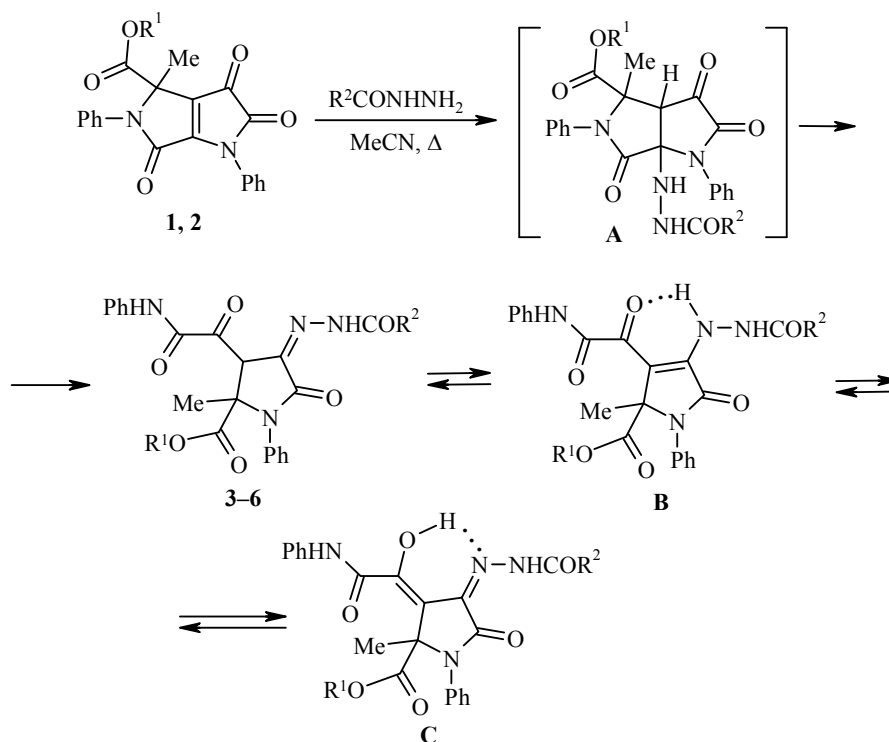
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБРАЗОВАНИЕ ЭФИРОВ 4-АРОИЛГИДРАЗОНО-2-МЕТИЛ-5-ОКСО-1-ФЕНИЛ-3-ФЕНИЛАМИНООКСАЛИЛПИРРОЛИДИН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: гидразиды ароматических кислот, пирролы, пирролины, пирроло[3,4-*b*]пиррол-2,3,6-трионы, эфиры пирролидин-2-карбоновых кислот.

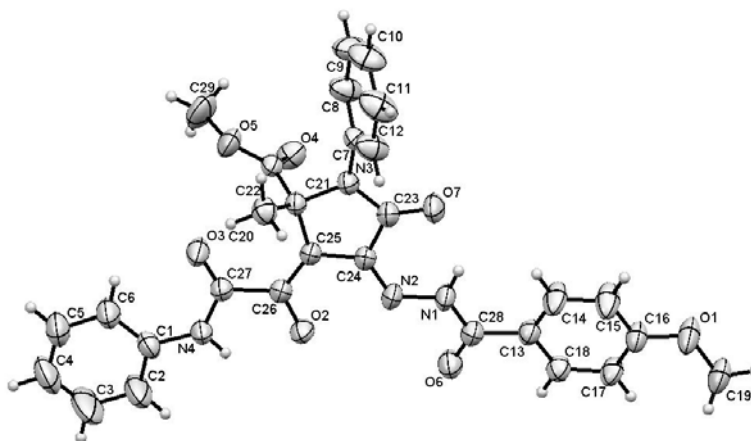
Ранее было изучено взаимодействие 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов с гидразидом бензойной кислоты с получением соединений, структура которых подтверждена данными РСА [1].

Нами впервые изучено взаимодействие пиррол-2,3-дионового цикла, аннелированного с пирролиновым циклом (соединения **1**, **2**), с гидразидами бензойных кислот. Реакция с указанными реагентами протекает в ацетонитриле при кипячении в течение 3–5 мин с образованием эфиров 4-ароилгидразоно-2-метил-5-оксо-1-фенил-3-фениламинооксалилпирролидин-2-карбоновых кислот **3–6**.



1, 3, 4 R¹ = Me; 2, 5, 6 R¹ = Et; 3, 5 R² = Ph; 4, 6 R² = 4-MeOC₆H₄

Полученные соединения **3–6** представляют собой жёлтые кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, а при нагревании – и в менее полярных органических растворителях.



Строение молекулы соединения **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

В ИК спектрах соединений **3–6** присутствуют полосы валентных колебаний связей N–H ($3290\text{--}3355\text{ см}^{-1}$), сложноэфирной карбонильной группы ($1724\text{--}1750$), амидных карбонильных групп ($1684\text{--}1705$) и кетонных карбонильных групп ($1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **3–6** помимо сигналов алифатических и ароматических протонов присутствуют синглет протона группы NH арилгидразидного фрагмента при $10.67\text{--}10.83$ м. д. и синглет протона группы NH амидного фрагмента при $11.23\text{--}11.44$ м. д.

В масс-спектре соединения **5** присутствуют пик молекулярного иона с m/z 526 и пики осколочных ионов, подтверждающие его структуру.

Для установления пространственного строения соединений **3–6** медленной кристаллизацией из ацетонитрила был получен монокристалл соединения **4** и проведён PCA (рисунок).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в кристаллическом состоянии соединение **4** существует в гидразонной форме. В связи с тем, что в ЯМР ^1H спектрах продуктов **3–6** присутствуют сигналы OH и NH протонов при $10.30\text{--}10.38$ и $11.20\text{--}11.38$ м. д. соответственно, интегральная интенсивность которых в сумме равна одному протону, а реакция полученных веществ **3–6** со спиртовым раствором хлорида железа(III) приводит к вишнёвому окрашиванию, можно сделать вывод о существовании полученных соединений в растворе ДМСО в виде енгидразинной (**B**) или енольной (**C**) формы, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью. Согласно ЯМР ^1H спектру соединения **6** можно оценить приблизительное содержание форм **B** и **C** как 56% и 44% соответственно.

Схема реакции, по-видимому, включает первоначальную атаку атомом азота первичной аминогруппы ароилгидразида атома углерода в положении ба пирролдионов **1**, **2** с образованием промежуточного соединения **A** и расщеплением связи C(ба)–N(1), приводящем к образованию продуктов реакции **3–6**.

ИК спектры записаны на спектрометре Specord M-80 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборах Bruker DRX-300, Bruker DRX-500 и Tesla BS-567A в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт TMC. Масс-спектры получены на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (ХИ, 70 эВ). PCA соединения **4** проведён на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur S по стандартной про-

цедуре (MoKa-излучение, T = 150(2)K, $\omega/2\theta$ -сканирование). Решение и уточнение структуры проведено с использованием программного пакета SHELXTL [2]. Результаты PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 847251).

Метилловый эфир 4-(2-бензоилгидразино)-2-метил-5-оксо-1-фенил-3-фениламинооксалилпирролидин-2-карбоновой кислоты (3). Смесь 1 ммоль пирролидинона **1** и 1 ммоль бензоилгидразида в 30 мл MeCN кипятят 3–5 мин, охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход 0.35 г (65%), т. пл. 226–228 °C (MeCN). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (NH), 3300 (NH), 1750 (CO₂Me), 1705 (CON), 1660 (C=O), 1610 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (100 МГц), δ , м. д.: 1.58 (3H, с, 2-CH₃); 3.63 (3H, с, OCH₃); 7.05–7.77 (15H, м, H Ph); 10.30 и 11.20 (вместе 1H, оба с, NH, OH); 10.67 (1H, с, NH); 11.23 (1H, с, NH). Найдено, %: C 65.72; H 4.65; N 10.85. C₂₈H₂₄N₄O₆. Вычислено, %: C 65.62; H 4.72; N 10.93.

Соединения **5–7** получают аналогично.

Метилловый эфир 2-метил-4-[2-(4-метоксибензоил)гидразино]-5-оксо-1-фенил-3-фениламинооксалилпирролидин-2-карбоновой кислоты (4). Выход 0.40 г (74%), т. пл. 220–222 °C (MeCN). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3355 (NH), 3320 (NH), 1732 (CO₂Me), 1692 (CON), 1640 (C=O), 1608 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц), δ , м. д.: 1.60 (3H, с, 2-CH₃); 3.67 (3H, с, OCH₃); 3.79 (3H, с, 4-OCH₃); 7.11–7.79 (14H, м, H Ar); 10.30 и 11.38 (вместе 1H, оба с, NH, OH); 10.82 (1H, с, NH); 11.40 (1H, с, NH). Найдено, %: C 64.12; H 4.73; N 10.44. C₂₉H₂₆N₄O₇. Вычислено, %: C 64.20; H 4.83; N 10.33.

Этиловый эфир 4-(2-бензоилгидразино)-2-метил-5-оксо-1-фенил-3-фениламинооксалилпирролидин-2-карбоновой кислоты (5). Выход 0.44 г (76%), т. пл. 223–225 °C (MeCN). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 3290 (NH), 1724 (CO₂Et), 1684 (CON), 1640 (C=O), 1600 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.14 (3H, т, *J* = 7.0, CH₂CH₃); 1.62 (3H, с, 2-CH₃); 4.12 (2H, к, *J* = 7.0, CH₂CH₃); 7.14–7.84 (15H, м, H Ph); 10.38 и 11.35 (вместе 1H, оба с, NH, OH); 10.83 (1H, с, NH); 11.44 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 526 [M]⁺ (4), 453 [M–EtOCO]⁺ (41), 378 [M–EtOCO–NHPh]⁺ (3), 105 [PhCO]⁺ (100), 92 [NHPh]⁺ (3), 77 [Ph]⁺ (34). Найдено, %: C 66.25; H 4.89; N 10.47. C₂₉H₂₆N₄O₆. Вычислено, %: C 66.15; H 4.98; N 10.64.

Этиловый эфир 2-метил-4-[2-(4-метоксибензоил)гидразино]-5-оксо-1-фенил-3-фениламинооксалилпирролидин-2-карбоновой кислоты (6). Выход 0.42 г (75%), т. пл. 180–182 °C (MeCN). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3355 (NH), 1735 (CO₂Et), 1690 (CON), 1645 (C=O), 1605 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.14 (3H, т, *J* = 7.0, CH₂CH₃); 1.62 (3H, с, 2-CH₃); 3.80 (3H, с, 4-OCH₃); 4.12 (2H, к, *J* = 7.0, CH₂CH₃); 7.04–7.80 (14H, м, H Ar); 10.83 (1H, с, NH); 10.35 и 11.35 (вместе 1H, оба с, NH, OH); 11.37 (1H, с, NH). Найдено, %: C 64.55; H 5.17; N 10.10. C₃₀H₂₈N₄O₇. Вычислено, %: C 64.74; H 5.07; N 10.07.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Машевская, М. Л. Клиничина, И. Г. Мокрушин, З. Г. Алиев, А. Н. Масливец, *ЖОрХ*, **45**, 1878 (2009).
2. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A64**, 112 (2008).

В. Л. Гейн*, **Р. О. Дыренков**, **Н. А. Корниенко**,
М. И. Вахрин, **Г. А. Вейхман**, **П. А. Слепухин^а**

Пермская государственная фармацевтическая академия,
ул. Полевая, 2, Пермь 614000, Россия
e-mail: geinvl48@mail.ru

Поступило 28.08.2011

^а Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,
Екатеринбург 620990, Россия
e-mail: slepukhin@ios.uran.ru