

М. А. Сибирякова, Г. Ф. Музыкаченко, Т. П. Косулина,  
К. С. Пушкарева

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ПО МЕТИЛЕНОВОМУ ЗВЕНУ  
1-(4-НИТРОФЕНИЛ)ПИРРОЛИН-2-ОНА И ПЕРХЛОРАТА  
1-(4-НИТРОФЕНИЛ)ПИРРОЛИН-2-ОНИЯ

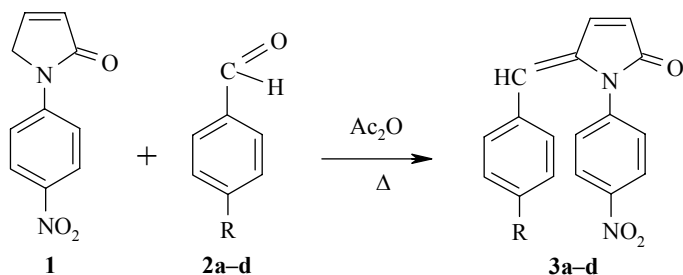
Исследовано взаимодействие 1-(4-нитрофенил)пирролин-2-она с ароматическими альдегидами в среде уксусного ангидрида, в присутствии каталитических количеств пиридина. Синтезирован перхлорат 1-(4-нитрофенил)пирролинония, который был введен в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами, в результате получены перхлораты 1-(4-нитрофенил)-5-арилиденпирролин-2-ония.

**Ключевые слова:** ароматические альдегиды, 1-(4-нитрофенил)пирролин-2-он, перхлорат 1-(4-нитрофенил)пирролинония, конденсация.

Исследовано взаимодействие 1-(4-нитрофенил)пирролин-2-она (**1**) с ароматическими альдегидами **2a–d**.

Проведение реакции в этиловом спирте в присутствии этилата натрия, а также попытки применить уксусную кислоту в качестве растворителя и провести процесс с кислотным катализатором приводили к сильному осмолению реакционной смеси.

Положительный результат был получен при проведении реакции в среде уксусного ангидрида при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии каталитических количеств пиридина, при температуре  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ .



2, 3 a R = H, b R = NO<sub>2</sub>, c R = NMe<sub>2</sub>, d R = Br

При повышении температуры наблюдается усиление осмоления реакционной смеси. Изменение молярного соотношения реагентов до 1:2, 1:3 не влияет на выход целевого продукта.

Чистота синтезированных соединений **3a–d** проверена методом ТСХ. Структура доказана ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектрами и подтверждена данными элементного анализа (табл. 1–3).

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений **3a–d**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	$R_f^*$	Выход, %
		С	Н	Н			
<b>3a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>68.74</u>	<u>3.98</u>	<u>11.04</u>	110	0.63	43
		69.86	4.11	9.59			
<b>3b</b>	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	<u>60.92</u>	<u>3.76</u>	<u>11.99</u>	117	0.78	45
		60.53	3.26	12.46			
<b>3c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>69.13</u>	<u>4.69</u>	<u>13.24</u>	166	0.83	45
		68.06	5.08	12.54			
<b>3d</b>	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>55.17</u>	<u>2.43</u>	<u>6.89</u>	187	0.86	40
		54.98	2.96	7.55			

\* В системе толуол–этанол, 10 : 3.

В ИК спектрах продуктов конденсации пирролинона **1** с ароматическими альдегидами имеются полосы валентных колебаний двойной связи углерод–углерод (1605–1590 см<sup>-1</sup>), которые налагаются на полосы валентных колебаний бензольного кольца. Обнаружена полоса валентных колебаний карбонильной группы в области 1660–1650 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания нитрогруппы находятся в областях 1530–1510 (ν<sub>as</sub>), 1345 см<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H пирролинонов **3a–d** отсутствуют сигналы протонов в области 4.50 м. д., сигналы протонов Н-3,4 сместились в слабое поле по сравнению с исходным пирролиноном (Н-3 6.25, Н-4 7.46 м. д.), что свидетельствует об образовании продуктов конденсации по положению 5 гетероцикла.

Дублеты протонов Н-3 находятся в области 7.57–7.63 м. д. с  $J = 6.8$  Гц. Протоны Н-4 имеют дублет-дублетное расщепление как на протонах Н-3 ( $J = 6.8$  Гц), так и на протонах Н<sub>α</sub> с константой дальнего спин-спинового взаимодействия 2.4–2.5 Гц и находятся в области 8.21–8.45 м. д.

Так как реакции конденсации пирролинона **1** с ароматическими альдегидами при использовании в качестве катализатора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протекали с низкими выходами, серную кислоту заменили на хлорную, которая отличается способностью образовывать стабильные соли и комплексы с органическими соединениями [1, 2].

Вероятно, при добавлении избытка хлорной кислоты к раствору пирролинона происходит атака протона по атому кислорода карбонильной группы с последующим образованием перхлората пирролинония, при этом

Т а б л и ц а 2

ИК спектры соединений **3a–d**

Соединение	ν, см <sup>-1</sup>				
	C=O	C=C	NO <sub>2</sub>		Ar
			ν <sub>s</sub>	ν <sub>as</sub>	
<b>3a</b>	1660	1595	1345	1530	1595, 1500
<b>3b</b>	1650	1590	1345	1510	1590, 1500
<b>3c</b>	1660	1605	1345	1520	1600, 1500
<b>3d</b>	1655	1590	1345	1530	1590, 1500

выброс протона из положения 5 подавляется, поскольку положительный заряд на карбонильном атоме углерода стабилизируется сопряжением с неподеленной электронной парой атома азота и  $\pi$ -электронами двойной связи.

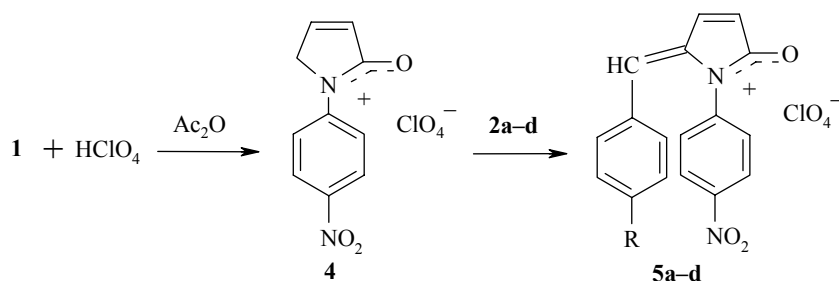
Такое строение перхлората **4** подтверждается отсутствием в его ИК спектрах полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при  $1690\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  и наличием интенсивной полосы поглощения  $\nu_{\text{OH}}$  в области  $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ . Также наблюдается интенсивная уширенная полоса поглощения перхлорат-аниона в области  $1150\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ , налагающаяся на  $\nu_{\text{C-O}}$ .

Установлено, что образование перхлората 1-(4-нитрофенил)пирролин-2-ония (**4**) возможно в среде уксусного ангидрида или его смеси с уксусной кислотой при добавлении небольшого избытка хлорной кислоты.

Более высокая стабильность в условиях реакции по сравнению с N-арилпирролин-2-онами должна способствовать конденсации перхлоратов с ароматическими альдегидами. Действительно, при проведении реакций ароматических альдегидов **2a-d** с перхлоратом **4** уменьшилось осмоление реакционной смеси, и повысился выход продуктов конденсации.

Для оптимизации процесса реакцию в дальнейшем проводили без выделения промежуточного перхлората.

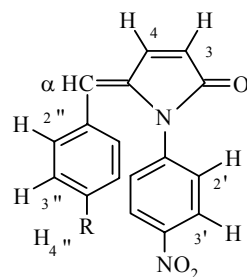
Установлено, что при проведении реакции в разбавленной уксусной кислоте необходимо нагревание до  $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ , как следствие, наблюдаются осмоление реакционной массы и низкие выходы продуктов. При замене растворителя на уксусный ангидрид или ледяную уксусную кислоту в присутствии уксусного ангидрида реакция протекает при температуре  $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$  и 10% молярном избытке альдегида в течение 10 мин. В данных условиях осмоления смеси не наблюдалось, а выходы продуктов составили  $70\text{--}80\%$ .



**5 a** R = H, **b** R = NO<sub>2</sub>, **c** R = NMe<sub>2</sub>, **d** R = Br

Строение синтезированных соединений доказано методами ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

В ИК спектрах (табл. 4) соединений **5a-d** отсутствует полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы при  $1690\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ , но имеются интенсивная полоса поглощения  $\nu_{\text{OH}}$  в области  $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  и уширенная полоса поглощения перхлорат-аниона в области  $1150\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ , налагающаяся на  $\nu_{\text{C-O}}$ . Также наблюдается интенсивная полоса поглощения  $\nu_{\text{C=C}}$  при  $1600\text{ см}^{-1}$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов конденсации 1-(4-нитрофенил)пирролин-2-она с ароматическими альдегидами

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*							
	H-3 (д)	H-4 (д. д)	H $_{\alpha}$ (д)	H-2' (д)	H-3' (д)	H-2''	H-3''	H-4''
<b>3a</b>	7.57 ( $J = 6.8$ )	8.21 ( $J = 6.8, J = 2.4$ )	8.38 ( $J = 2.4$ )	7.69 ( $J = 8.9$ )	8.26 ( $J = 8.9$ )	7.73 (м)		
<b>3b</b>	7.63 ( $J = 6.7$ )	8.27 ( $J = 6.7, J = 2.4$ )	8.45 ( $J = 2.4$ )	7.69 ( $J = 8.9$ )	8.26 ( $J = 8.9$ )	7.63 (д, $J = 8.7$ )	8.24 (д, $J = 8.7$ )	–
<b>3c</b>	7.60 ( $J = 6.8$ )	8.21 ( $J = 6.8, J = 2.5$ )	8.36 ( $J = 2.5$ )	7.68 ( $J = 8.9$ )	8.26 ( $J = 8.9$ )	7.77 (м)		
<b>3d</b>	7.61 ( $J = 6.8$ )	8.24 ( $J = 6.8, J = 2.5$ )	8.30 ( $J = 2.5$ )	7.69 ( $J = 8.9$ )	8.26 ( $J = 8.9$ )	7.73 (м)		

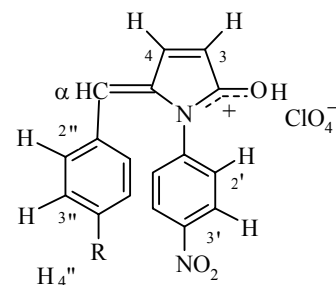
\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (соединений **3a,c**) и  $\text{CDCl}_3$  (соединений **3b,d**).

## Характеристики соединений 5a–d

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	$R_f^*$	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$				Выход, %
		С	Н	Н			С=C	ОН	$\text{ClO}_4^-$	Ar	
<b>5a</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_7$	<u>52.03</u>	<u>3.39</u>	<u>7.09</u>	265**	0.23	1600	3500–3300	1130–1050	1600, 1500	83
		51.97	3.31	7.13							
<b>5b</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_9$	<u>46.71</u>	<u>2.79</u>	<u>9.63</u>	282	0.33	1600	3530–3330	1150–1035	1600, 1497	76
		46.63	2.74	9.60							
<b>5c</b>	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_7$	<u>52.31</u>	<u>4.21</u>	<u>9.42</u>	210**	0.28	1603	3500–3300	1145–1040	1603, 1500	81
		52.35	4.13	9.46							
<b>5d</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{BrClN}_2\text{O}_7$	<u>43.23</u>	<u>2.57</u>	<u>5.91</u>	290	0.29	1605	3510–3300	1150–1060	1605, 1500	79
		43.27	2.55	5.94							

\* В системе толуол–этанол, 10 : 3.

\*\* Соединение разлагается при указанной температуре.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  перхлоратов 1-(4-нитрофенил)-5-(4-арилиден)пирролин-2-онов

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*						
	H-3 (д)	H-4 (д)	H $_{\alpha}$ (с)	H-2' (д)	H-3' (д)	H-2'' (д)	H-3'', H-4''
<b>5a</b>	8.08 ( $J = 5.0$ )	8.54 ( $J = 5.0$ )	8.70	8.08 ( $J = 7.0$ )	8.91 ( $J = 7.0$ )	8.06 ( $J = 7.1$ )	7.70–7.95 (м)
<b>5b</b>	8.08 ( $J = 5.2$ )	8.53 ( $J = 5.2$ )	8.68	8.11 ( $J = 7.1$ )	8.91 ( $J = 7.1$ )	8.11 ( $J = 7.0$ )	8.79 (д, $J = 7.0$ )
<b>5c</b>	8.07 ( $J = 5.1$ )	8.55 ( $J = 5.1$ )	8.71	8.10 ( $J = 7.2$ )	8.90 ( $J = 7.2$ )	8.10 ( $J = 7.0$ )	8.69 (д, $J = 7.0$ )
<b>5d</b>	8.07 ( $J = 5.1$ )	8.50 ( $J = 5.1$ )	8.68	8.09 ( $J = 7.0$ )	8.81 ( $J = 7.0$ )	8.09 ( $J = 7.1$ )	8.53 (д, $J = 7.1$ )

\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **5a–d** сняты в трифторуксусной кислоте, внутренний стандарт *трет*-бутиловый спирт ( $\delta$  1.25 м. д.) или внешний эталон ГМДС ( $\delta$  0.05 м. д.).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **5a-d** (табл. 5), снятых в трифторуксусной кислоте, наблюдается сложная картина в области 7.7–9.0 м. д., обусловленная наложением сигналов всех протонов соединения. Смещение сигналов в слабое поле по сравнению с исходными соединениями обусловлено наличием делокализованного положительного заряда, что является подтверждением образования солевых структур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрофотометре типа ИКС-29 фирмы ЛОМО в интервале частот 4200–400  $\text{cm}^{-1}$ , с дифракционными решетками 150 штрихов на миллиметр в области 4200–1200  $\text{cm}^{-1}$  и 50 штрихов на миллиметр в области 1400–400  $\text{cm}^{-1}$ . Погрешность  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе FT-80A фирмы Varian (80 МГц), разрешающая способность  $0.5 \cdot 10^{-9}$ , точность  $\pm 0.02$  м. д., а также на приборе Tesla BS-487 (80 МГц), точность до 0.05 м. д. Ход реакции и индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254, в системе толуол–этанол, 10:3).

**5-Арилиден-1-(4-нитрофенил)пирролин-2-оны 3a-d.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают 0.25 г (1.2 ммоль) пирролинона **1** и 1.2 ммоль альдегида. После полного растворения реагентов в уксусном ангидриде при температуре 60 °С добавляют 2–3 капли пиридина. Реакционную смесь нагревают при интенсивном перемешивании в течение 4 ч до полного расхода пирролинона. За ходом процесса наблюдают с помощью ТСХ (ацетон–хлороформ–петролейный эфир, 2:1:0.5). После окончания реакции избыток растворителя отгоняют под вакуумом. Оставшуюся реакцию массу охлаждают, промывают водой и фильтруют. Фильтрат промывают диэтиловым эфиром. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из спирта.

**Перхлорат 1-(4-нитрофенил)пирролин-2-ония (4).** Растворяют 0.1 г (0.5 ммоль) пирролинона **1** в смеси 4.5 мл ледяной уксусной кислоты и 0.17 мл уксусного ангидрида. При охлаждении на ледяной бане прибавляют по каплям 0.055 мл (0.55 ммоль) 70% хлорной кислоты. Нагревают до 20–25 °С и осаждают диэтиловым эфиром. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром. Т. пл. 207 °С. Выход 0.11 г (73%). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{OH}}$  3500–3300,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1150–1050, налагающаяся на  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$   $\nu_{\text{Ar}}$  1605, 1500. Найдено, %: С 39.43; Н 3.29; N 9.23.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClN}_2\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 39.28; Н 3.27; N 9.17.

**Перхлораты 1-(4-нитрофенил)-5-(4-арилиден)пирролин-2-ония 5a-d.** В смеси 4.5 мл ледяной уксусной кислоты и 0.17 мл уксусного ангидрида растворяют 0.1 г (0.5 ммоль) пирролинона **1**. При охлаждении на ледяной бане прибавляют по каплям 0.055 мл (0.55 ммоль) 70% хлорной кислоты. Нагревают до температуры  $50 \pm 5$  °С, добавляют 0.5 ммоль альдегида, нагревают 30–35 мин, охлаждают и осаждают диэтиловым эфиром. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Н. Дорофеевко, Ю. А. Жданов, В. И. Дуленко, *Хлорная кислота и ее соединения в органическом синтезе*, Ростов-на-Дону, 1965, 140 с.
2. Т. П. Косулина, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 1999.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072, Россия  
e-mail: 751049@list

Поступило 24.06.2002  
После доработки 19.11.2004