

А. Б. Зайцев, Е. Ю. Шмидт, А. М. Васильцов,  
А. И. Михалева, О. В. Петрова, А. В. Афонин, Н. В. Зорина

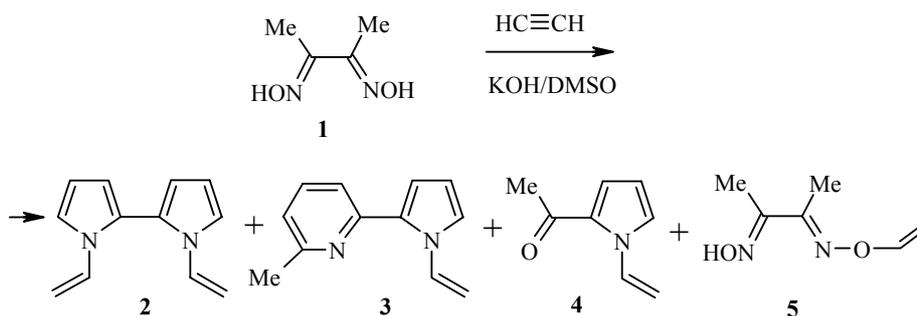
### 1,2-ДИОКСИМЫ В РЕАКЦИИ ТРОФИМОВА

При взаимодействии 3,4-гександиондиоксима с ацетиленом под давлением в системе КОН–ДМСО получен 1,1'-дивинил-3,3'-диметил-2,2'-дипиррол. В случае 1,2-циклогександиондиоксима выделены 2,2'-дипиррол, 2-пиридил- и 2-ацилпирролы.  $\alpha$ -Бензил- и  $\alpha$ -фурилдиоксиимы дают наряду с их О-моно- и дивинильными производными 3,4-дифенил- и 3,4-ди(2-фурил)-1,2,5-оксадиазолы соответственно.

**Ключевые слова:** ацетилен, О-винилоксим, диоксим, дипиррол, 1,2,5-оксадиазол, пиридилпиррол, реакция Трофимова, сверхосновная система.

Распространенные в природе производные 2,2'-дипиррола проявляют противоопухолевую [1], антимикробную [1], иммунодепрессантную [2] активности. Некоторые 2,2'-дипирролы могут использоваться для синтеза расширенных порфиринов [3] и люминесцентных материалов [4]. Существующие методы синтеза 2,2'-дипиррола и его производных основаны, главным образом, либо на сочетании уже готовых пиррольных колец [1, 5–9], либо на пристройке второго пиррольного кольца с использованием  $\alpha$ -заместителей первого [10–12]. В связи с этим, особый интерес представляют методы, основанные на одностадийном построении двух пиррольных колец из доступных реагентов.

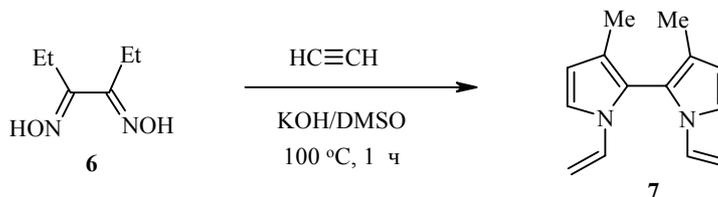
Ранее кратко сообщалось [13], что в реакции диметилглиоксиима **1** с ацетиленом в системе КОН–ДМСО (реакция Трофимова [14–18]) наряду с 1,1'-дивинил-2,2'-дипирролом (**2**) образуются 1-винил-2-(6'-метилпирид-2'-ил)пиррол (**3**), 2-ацетил-1-винилпиррол (**4**) и О-винилдиметилглиоксим (**5**) (последний селективно образуется при уменьшении продолжительности реакции).



В настоящей работе мы распространили реакцию Трофимова на другие 1,2-диоксиимы и изучили возможности ее оптимизации с целью одностадийного синтеза новых дипиррольных, 2-пиридил- и 2-ацилпиррольных производных и функционализированных О-винилоксимов, представляющих

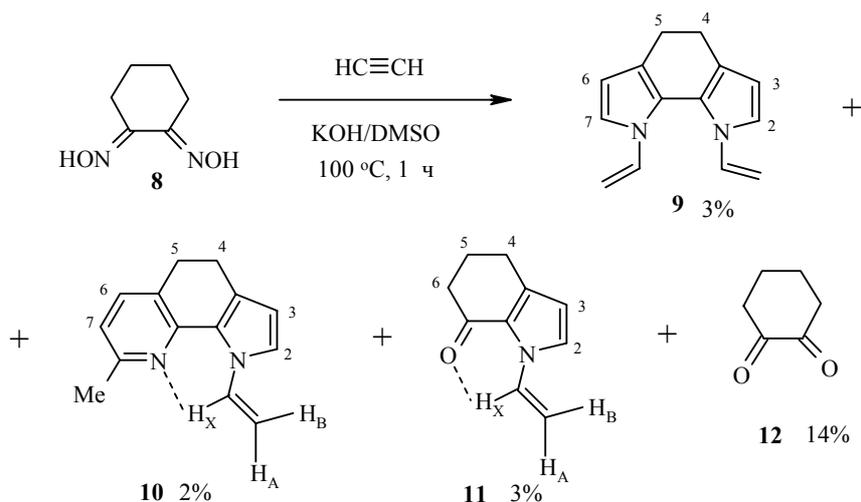
фармакологический интерес и являющихся перспективными мономерами, сшивающими агентами и лигандами для дизайна металлокомплексных катализаторов.

При введении в реакцию с ацетиленом 3,4-гександиондиоксима (**6**) (KOH–DMSO, 100 °C, 1 ч, начальное давление ацетилена 14 атм) среди ожидаемых продуктов образуется только 1,1'-дивинил-3,3'-диметил-2,2'-дипиррол (**7**) с выходом ~3%.



Вероятно, это является следствием более высокой склонности α-метиленовых групп (по сравнению с метильными) в оксимах к пирролизации.

В то же время, диоксим 1,2-циклогександиона (**8**) в этих условиях наряду с 2,2'-дипиррольным соединением **9** дает пирролохинолин **10**, тетрагидроиндолон **11** и продукт полного деоксимирования исходного диоксима циклогександион **12**.

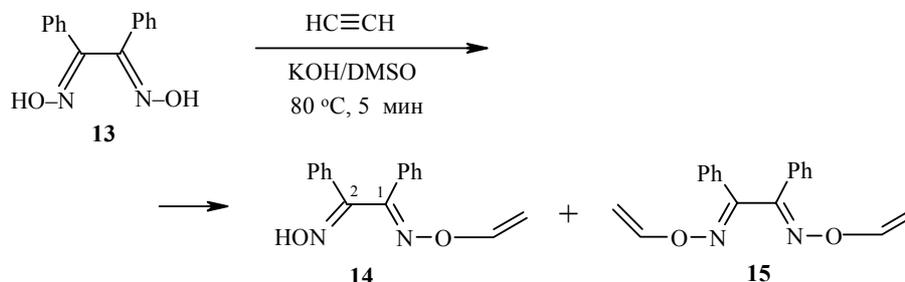


Несмотря на известную [18] более высокую по сравнению с ациклическими кетоксимами реакционную способность циклогексанондиоксима в реакции Трофимова, шестичленная циклическая система, содержащая две сопряженные оксимные функции, в большей степени склонна к побочным процессам образования пиридинового кольца и деоксимирования.

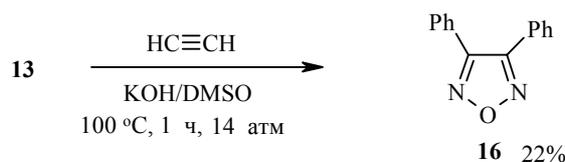
Аномальный слабополюсный сдвиг в спектре ЯМР <sup>1</sup>H сигналов H<sub>X</sub> соединений **10** (8.62 м. д.) и **11** (7.99 м. д.) обусловлен реализацией водородного связывания с атомами азота и кислорода пиридинного и ацильного заместителей соответственно. Следует отметить более сильный эффект, оказываемый этим связыванием в случае **10**, по сравнению с наблюдаемым в 2-пиридилпирроле **3** (7.84 м. д.). Это является следствием жесткости циклической системы **10**, способствующей большему простран-

ственному сближению атомов  $N_x$  винильной группы и азота пиридинового кольца.

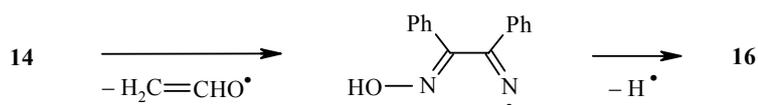
$\alpha$ -Бензилдиоксим **13**, структура которого исключает возможность пирролизации, реагирует с ацетиленом, давая моно- и дивинильные производные **14** и **15** соответственно.



Наибольших выходов соединений **14** и **15** (50 и 12% соответственно) удалось достичь при температуре реакции 80 °С (начальное давление ацетилена 14 атм) и ее продолжительности ~5 мин. При увеличении времени реакции до 1 ч (80 °С) в этих условиях или повышении температуры до 100 °С (~5 мин) образуется 3,4-дифенил-1,2,5-оксадиазол (**16**), а винильные производные **14**, **15** выделить не удается.



В тех же условиях в отсутствие ацетилена  $\alpha$ -бензилдиоксим **13** инертен и не образует оксадиазол **16**. По-видимому, в циклизации принимают участие радикалы, генерируемые в процессе распада образующихся *O*-винилоксимных производных.

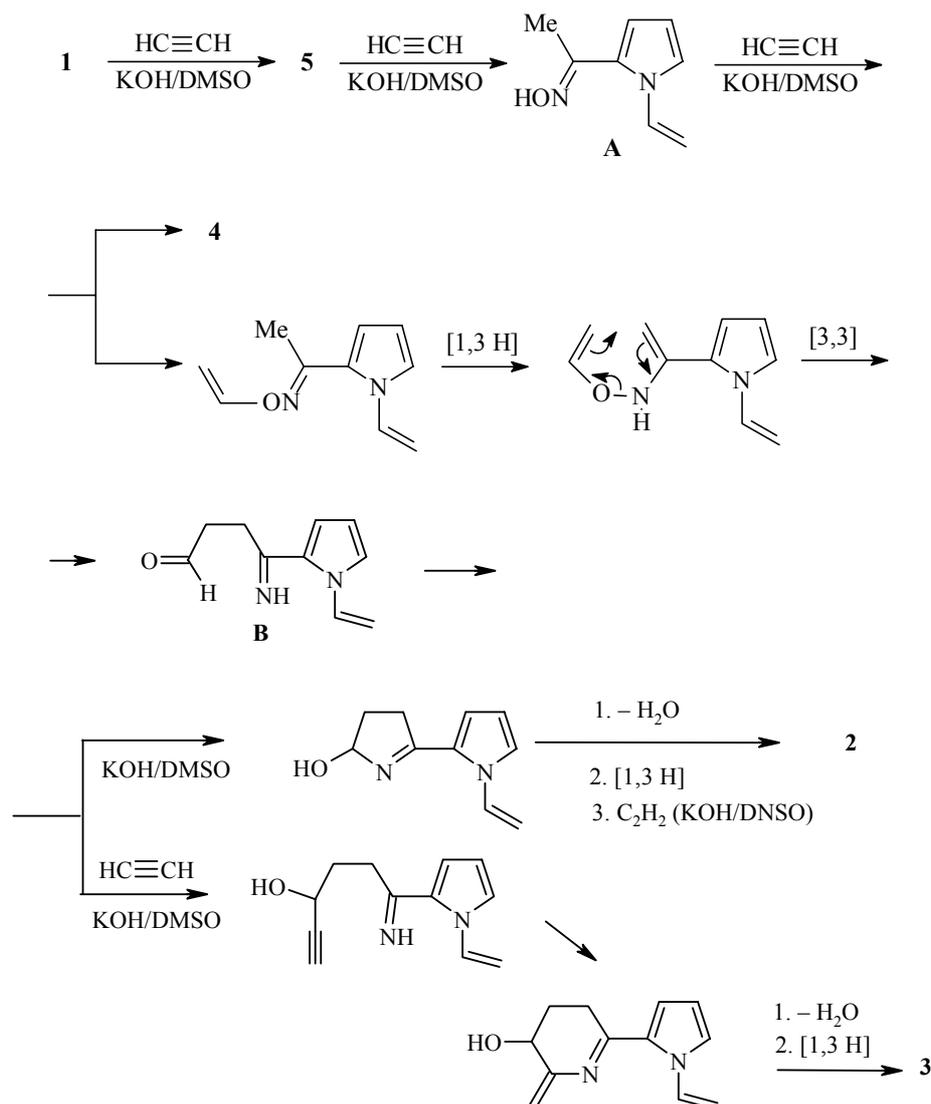


Термически инициируемый (~150 °С) спонтанный, в ряде случаев взрывоподобный, распад соединений, содержащих *O*-винилоксимную группу, наблюдался ранее на примере *O*-винилкетоксимов [19] и *O*-виниламидоксимов [20]. Суммарный выход продуктов *O*-винилирования **14** и **15** и относительное содержание дивинильного производного **15** возрастают в два раза при повышении температуры реакции в системе  $KOH$ - $DMSO$  с 60 до 80 °С. Подобного эффекта можно достичь при увеличении содержания щелочи в системе. Следует отметить, что в процессе винилирования оксимные функции в диоксиме **13** сохраняют *E,E*-конфигурацию.

Поведение  $\alpha$ -фурилдиоксима в реакции с ацетиленом в системе

КОН–ДМСО напоминает поведение  $\alpha$ -бензилдиоксима, однако образование значительного количества 3,4-ди(2-фурил)-1,2,5-оксадиазола наблюдается уже в сравнительно мягких условиях (80 °С, ~5 мин, начальное давление ацетилена 14 атм) и добиться селективного образования O-винильных производных не удастся.

Изучено влияние условий реакции диметилглиоксима **1** с ацетиленом в сверхосновных средах на выход и соотношение образующихся продуктов. Совокупность основных процессов, протекающих в данной системе, представлена ниже.



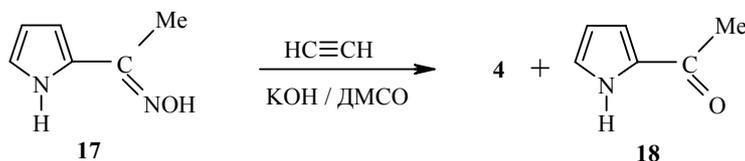
В этом случае нам не удалось получить соответствующее O,O'-дивинильное производное. Более низкая реакционная способность диметилглиоксима **1** по сравнению с  $\alpha$ -бензилдиоксимом **13** в реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, по-видимому, связана с отсутствием стабилизирующего влияния фенильных колец на переходное

состояние данной реакции (повышение нуклеофильности оксимат-аниона за счет сопряжения с бензольным кольцом).

При замене ДМСО на N-метилпирролидон в реакции диметилглиоксима **1** с ацетиленом при 110 °С образуется 2-ацетил-1-винилпиррол **4** (выход ~3%, ЯМР <sup>1</sup>H) лишь за 5 ч, а продукты **2**, **3**, **5** вообще не образуются. Использование NaOH в качестве основания (120 °С, 1 ч) приводит к образованию полимерных продуктов. Вероятная причина – более низкая основность NaOH и его более выраженная, по сравнению с KOH, способность содействовать процессам деоксимирования, приводящим к дикарбонильным соединениям, склонным к автоконденсации в щелочных средах.

В системе KOH–ДМСО с повышением температуры наблюдается рост относительного количества 2-ацетил-1-винилпиррола **4** (с. 42), а соотношение дипиррола **2** и метилпиридилпиррола **3** остается практически постоянным. Увеличение содержания KOH в системе приводит к росту относительных количеств 2-ацетил-1-винилпиррола **4** и метилпиридилпиррола **3**. Это является следствием углубления процесса деоксимирования, приводящего к ацетилпирролу **4**, и последующего этилирования (по реакции Фаворского) образующегося в результате [3,3]-сигматропной перегруппировки иминоальдегида **B**.

Ранее по реакции Трофимова был осуществлен селективный синтез 1-винил-1'-метил-2,2'-дипиррола из оксима 2-ацетил-1-метилпиррола [21]. Попытка применить данный подход для селективного синтеза 2,2'-дипиррола **2** из оксима 2-ацетилпиррола (**17**), имеющего близкую к предполагаемому (с. 42) интермедиату **A** структуру, не привела к успеху. Однако при реакции оксима **17** с ацетиленом в системе KOH–ДМСО (100 °С, 1 ч) относительно селективно образуются 2-ацетил-1-винилпиррол **4** (28%) и продукт деоксимирования **17** – 2-ацетилпиррол (**18**) (30%).



Реакция прямого винилирования кетона **18** ацетиленом в системе KOH–ДМСО сопровождается образованием смолообразных продуктов, по-видимому, в результате конденсации исходного соединения. Таким образом, оксимная группа в оксиме **17** выполняет защитную функцию по отношению к ацетильному фрагменту и снимается во время реакции винилирования пиррольного кольца.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H реакционных смесей, полученных в более жестких условиях (120 °С, 3 ч), удалось идентифицировать сигналы дивинилдипиррола **2**, метилпиридилпиррола **3** и 2-ацетил-1-винилпиррола **4**.

Таким образом, показана принципиальная возможность одностадийного синтеза 2,2'-дипирролов, 2-пиридил- и 2-ацетилпирролов из доступных 1,2-диоксимов и ацетилена по реакции Трофимова. Из 1,2-диоксимов, структура которых исключает возможность пирролизации, могут быть получены соответствующие моно- и дивинильные производные. Несмотря

на низкие выходы целевых продуктов перспективность данного метода по сравнению с альтернативными многостадийными маршрутами очевидна, так как он позволяет в одну стадию из доступных реагентов получать потенциальные биологически активные соединения, ценные мономеры, лиганды и полупродукты для тонкого органического синтеза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировались на спектрометре Bruker 400DPX (400 и 101 МГц соответственно), внутренний стандарт ГМДС ( $\delta$ , 0.05 м. д.). ИК спектры получены на приборе Bruker ISF-25 в КВг. Исходные диоксими, за исключением 3,4-гександиондиоксима **6**, – коммерческие продукты фирмы Aldrich.

**3,4-Гександиондиоксим (6).** К смеси 7 г (61 ммоль) 3,4-гександиона и 10.65 г (153 ммоль)  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в 35 мл этанола и 4 мл воды при перемешивании небольшими порциями добавляют 6.13 г (153 ммоль) мелкоизмельченного  $\text{NaOH}$ . Полученную массу перемешивают 1 ч при комнатной температуре и выливают в 300 мл холодной воды, осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой. После сушки в вакууме получают 7.89 г белого порошка. Выход 89%. Т. пл. 192–196 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3282 (с.), 3223 (с.), 3127 (сл.), 3085 (сл.), 3059 (сл.), 2986 (ср.), 2945 (ср.), 2921 (сл.), 2885 (сл.), 1655 (сл.), 1632 (сл.), 1467 (ср.), 1435 (ср.), 1375 (сл.), 1266 (сл.), 1247 (ср.), 1068 (ср.), 1028 (ср.), 964 (с.), 883 (с.), 804 (сл.), 755 (ср.), 689 (сл.), 583 (сл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 11.27 (2H, с, OH); 2.51 (4H, к,  $^3J_{\text{MeCH}_2} = 8.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 0.96 (6H, т,  $^3J_{\text{MeCH}_2} = 8.0$ ,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 156.69 (C=N); 16.49 ( $\text{CH}_2$ ); 10.89 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 49.90; H 8.26; N 19.33.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 49.99; H 8.39; N 19.43.

**1,1'-Дивинил-3,3'-диметил-2,2'-дипиррол (7).** Смесь 2 г (14 ммоль) соединения **6**, 3.2 г (49 ммоль)  $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл ДМСО насыщают ацетиленом при комнатной температуре (начальное давление 14 атм) в 0.5 л вращающемся автоклаве, нагревают до 100 °С и выдерживают при этой температуре 1 ч (остаточное давление 4 атм). В реакционную смесь, выгруженную из автоклава, добавляют 150 мл воды и экстрагируют эфиром (50 мл  $\times$  4). Эфирные вытяжки промывают водой (50 мл  $\times$  3) и сушат над  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . После удаления эфира получают 1.6 г черно-красной смолообразной массы, из которой колоночной хроматографией (основная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент диэтиловый эфир) выделяют 0.31 г фракции, содержащей в качестве основного компонента соединение **7** (чистота ~30%, ЯМР  $^1\text{H}$ ). Выход ~3%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.06 (2H, д,  $^3J_{4,5} = 2.9$ , H-5); 6.42 (2H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.8$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 9.08$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 6.16 (2H, д,  $^3J_{4,5} = 2.9$ , H-4); 4.91 (2H, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.8$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ); 4.44 (2H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 9.08$ ,  $\text{H}_\text{A}$ ); 1.89 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ).

**1,8-Дивинил-4,5-дигидропирроло[3,2-*g*]индол (9), 1-винил-8-метил-4,5-дигидро-1H-пирроло[3,2-*h*]хинолин (10) и 1-винил-1,4,5,6-тетрагидро-7H-индол-7-он (11).** Аналогично соединению **7** из 2 г (14 ммоль) диоксима **8** в присутствии 0.91 г (14 ммоль)  $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  получают 2.26 г черной смолообразной массы, из которой колоночной хроматографией (основная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент диэтиловый эфир) выделяют 0.2, 0.17, 0.19 и 0.37 г фракций, содержащих в качестве основных компонентов, соответственно, дипиррольное **9** (чистота ~40%, выход ~3%), 2-пиридилпиррольное **10** (чистота ~30%, выход ~2%), 2-ацилпиррольное **11** (чистота ~40%, выход ~3%) производные пиррола и циклогександион **12** (чистота ~60%, выход ~14%) (ЯМР  $^1\text{H}$ ).

**1,8-Дивинил-4,5-дигидропирроло[3,2-*g*]индол (9).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.96 (2H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.6$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 5.12 (2H, д, д,  $^2J_{\text{B,X}} = 15.6$ ,  $^2J_{\text{A,B}} = 1.1$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ); 6.83 (2H, д,  $^3J_{2,3} = ^3J_{6,7} = 2.9$ , H-2,7); 6.19 (2H, д,  $^3J_{2,3} = ^3J_{6,7} = 2.9$ , H-3,6); 4.71 (2H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{A}$ ); 2.58 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ).

**1-Винил-8-метил-4,5-дигидро-1H-пирроло[3,2-*h*]хинолин (10).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.62 (1H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 16.4$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 7.29 (1H, д,  $^3J_{6,7} = 7.6$ , H-6); 7.13 (1H, д,  $^3J_{2,3} = 2.7$ , H-2); 6.76 (1H, д,  $^3J_{6,7} = 7.6$ , H-7); 6.10 (1H, д,  $^3J_{2,3} = 2.7$ , H-3); 5.11 (1H, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 16.4$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ); 4.68 (1H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{A}$ ); 2.84 (2H, т,  $^3J_{4,5} = 7.3$ , H-5); 2.69 (2H, т,  $^3J_{4,5} = 7.3$ , H-4); 2.48 (3H, с,  $^3J_{2,3} = 2.7$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**1-Винил-1,4,5,6-тетрагидро-7H-индол-7-он (11).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.99 (1H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 16.0$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 7.23 (1H, д,  $^3J_{2,3} = 2.8$ , H-2); 6.07 (1H, д,

$^3J_{2,3} = 2.8$ , H-3); 5.11 (1H, д,  $^3J_{B,X} = 16.0$ , H<sub>B</sub>); 4.73 (1H, д,  $^3J_{A,X} = 8.8$ , H<sub>A</sub>); 2.71 (2H, т,  $^3J_{4,5} = 6.1$ , H-4), 2.46 (2H, т,  $^3J_{5,6} = 6.1$ , H-6); 2.03 (2H, м, H-5).

**О-Винил- $\alpha$ -бензилдиоксим (14) и О,О'-дивинил- $\alpha$ -бензилдиоксим (15).** А. Смесь 0.8 г (33 ммоль) LiOH, 5.06 г (33 ммоль) CsF и 10 мл метанола перемешивают в течение 10 мин, добавляют 4 г (17 ммоль)  $\alpha$ -бензилдиоксима **13**, перемешивают еще 10 мин и добавляют 10 мл ДМСО. Из полученной смеси в вакууме (~30 мм рт. ст.) при слабом нагревании (~50 °С) отгоняют метанол до начала перегонки ДМСО. К остатку, содержащему бензилдиоксимат цезия, добавляют 90 мл ДМСО, всю массу переносят в пол-литровый автоклав, насыщают ацетиленом при комнатной температуре (начальное давление 14 атм), нагревают за 30 мин до 80 °С и выдерживают при данной температуре 5 мин (остаточное давление 6 атм). Реакционную смесь, выгруженную из автоклава, после добавления 150 мл воды нейтрализуют твердым CO<sub>2</sub> и экстрагируют эфиром (50 мл  $\times$  4). Эфирные вытяжки промывают водой (50 мл  $\times$  3) и сушат над K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Из полученной после удаления эфира янтарной вязкой жидкости (3.71 г) колоночной хроматографией (основная Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент диэтиловый эфир, метанол) выделяют 2.39 г моновинила оксима **14** и 0.85 г дивинил-бензилдиоксима **15**. Выходы 54 и 18% соответственно.

Б. Смесь 4 г (17 ммоль)  $\alpha$ -бензилдиоксима **13** и 2.16 г (33 ммоль) KOH $\cdot$ 0.5H<sub>2</sub>O в 100 мл ДМСО в пол-литровом вращающемся автоклаве насыщают ацетиленом при комнатной температуре (начальное давление 14 атм, остаточное давление 5 атм). Дальнейшие действия см. метод А. Из 3.2 г янтарной жидкости выделяют 2.27 г моновинилбензилдиоксима **14** и 0.61 г дивинилбензилдиоксима **15**. Выходы 50 и 12% соответственно.

**О-Винил- $\alpha$ -бензилдиоксим (14).** Т. пл. 124–126 °С (MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3251 (с.), 3062 (сл.), 2924 (сл.), 2893 (сл.), 1638 (с.), 1603 (сл.), 1572 (сл.), 1494 (ср.), 1446 (ср.), 1379 (сл.), 1334 (сл.), 1309 (сл.), 1260 (ср.), 1167 (с.), 1142 (с.), 1080 (ср.), 1031 (сл.), 987 (с.), 949 (сл.), 937 (с.), 917 (сл.), 866 (ср.), 841 (ср.), 752 (ср.), 688 (с.), 611 (ср.), 550 (сл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.10 (1H, уш. с, OH); 7.69 (2H, м, *o*-H-2); 7.59 (2H, м, *o*-H-1); 7.38 (1H, м, *p*-H-2); 7.38 (1H, м, *p*-H-1); 7.35 (2H, м, *m*-H-2); 7.35 (2H, м, *m*-H-1); 6.95 (1H, д, д,  $^3J_{B,X} = 14.2$ ,  $^3J_{A,X} = 6.8$ , H<sub>X</sub>); 4.66 (1H, д, д,  $^3J_{B,X} = 14.2$ ,  $^2J_{A,B} = 1.8$ , H<sub>B</sub>); 4.18 (1H, д, д,  $^2J_{A,X} = 6.8$ ,  $^2J_{A,B} = 1.8$ , H<sub>A</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 153.54 (C(1)); 152.45 (C(2)); 152.33 (C<sub>o</sub>); 130.71 (C<sub>p</sub>(2)); 130.27 (C<sub>p</sub>(1)); 128.92 (C<sub>m</sub>(1)); 128.92 (C<sub>m</sub>(2)); 126.82 (C<sub>o</sub>(2)); 126.38 (C<sub>o</sub>(1)); 89.40 (C<sub>B</sub>). Найдено, %: C 71.50; H 5.53; N 9.95. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 72.17; H 5.30; N 10.52.

**О,О'-Дивинил- $\alpha$ -бензилдиоксим (15).**  $n_D^{20}$  1.6031. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3065 (с.), 3041 (сл.), 2954 (сл.), 2926 (с.), 2854 (ср.), 1641 (с.), 1610 (ср.), 1567 (сл.), 1548 (сл.), 1535 (сл.), 1495 (ср.), 1446 (с.), 1381 (ср.), 1332 (ср.), 1309 (ср.), 1292 (сл.), 1270 (с.), 1168 (с.), 1143 (с.), 1070 (ср.), 1029 (сл.), 992 (с.), 968 (сл.), 944 (с.), 919 (сл.), 882 (с.), 850 (с.), 785 (сл.), 762 (с.), 734 (сл.), 691 (с.), 629 (ср.), 600 (с.), 561 (ср.), 528 (сл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.64 (4H, м, *o*-H); 7.40 (2H, м, *p*-H); 7.34 (4H, м, *m*-H); 6.92 (2H, д, д,  $^3J_{B,X} = 14.0$ ,  $^3J_{A,X} = 6.7$ , H<sub>X</sub>); 4.64 (2H, д, д,  $^2J_{A,B} = -1.4$ ,  $^3J_{B,X} = 14.0$ , H<sub>B</sub>); 4.16 (2H, д, д,  $^2J_{A,B} = -1.4$ ,  $^3J_{A,X} = 6.7$ , H<sub>A</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 153.19 (C=N); 152.20 (C<sub>o</sub>); 131.00 (C<sub>i</sub>); 130.71 (C<sub>p</sub>); 128.95 (C<sub>m</sub>); 126.77 (C<sub>o</sub>); 89.47 (C<sub>B</sub>). Найдено, %: C 73.72; H 5.48; N 9.81. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 73.95; H 5.52; N 9.58.

**3,4-Дифенил-1,2,5-оксадиазол (16).** Смесь 4 г (17 ммоль)  $\alpha$ -бензилдиоксима **13**, 2.16 г (33 ммоль) KOH $\cdot$ 0.5H<sub>2</sub>O в 100 мл ДМСО насыщают ацетиленом при комнатной температуре (начальное давление 14 атм) в пол-литровом вращающемся автоклаве, нагревают до 80 °С и выдерживают при данной температуре 1 ч. Реакционную смесь, выгруженную из автоклава (остаточное давление 3 атм), после добавления 150 мл воды экстрагируют эфиром (50 мл  $\times$  4). Эфирные вытяжки промывают водой (50 мл  $\times$  3) и сушат над K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Из полученной после удаления эфира коричневой смолообразной массы (4.11 г) колоночной хроматографией (основная Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент гексан) выделяют 0.83 г соединения **16** в виде белых кристаллов. Выход 22%. Т. пл. 86–88 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3056 (сл.), 3034 (сл.), 2924 (сл.), 2850 (сл.), 1607 (сл.), 1577 (сл.), 1548 (сл.), 1493 (ср.), 1443 (с.), 1368 (ср.), 1339 (сл.), 1313 (ср.), 1294 (ср.), 1279 (ср.), 1179 (сл.), 1158 (сл.), 1075 (ср.), 1026 (ср.), 1002 (сл.), 989 (с.), 927 (сл.), 892 (с.), 852 (сл.), 787 (с.), 765 (с.), 733 (с.), 698 (с.), 673 (сл.), 624 (ср.), 608 (ср.), 560 (ср.), 515 (ср.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.52 (4H, м, *o*-H); 7.46 (2H, м, *p*-H); 7.41 (4H, м, *m*-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 153.16 (C<sub>3,4</sub>); 130.52 (C<sub>p</sub>); 129.00 (C<sub>o</sub>); 128.93 (C<sub>m</sub>); 125.92 (C<sub>i</sub>). Найдено, %: C 75.25; H 4.51; N 12.59. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 75.66; H 4.54; N 12.60.

**3,4-Ди(2-фурил)-1,2,5-оксадиазол** получают аналогично соединению **16**. Колоночной

хроматографией (основная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент эфир) выделяют 0.52 г фракции, содержащей ~65% (ЯМР  $^1\text{H}$ ) 3,4-ди(2-фурил)-1,2,5-оксадиазола. Выход 8%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.64 (2H, д,  $^3J_{4,5'} = 1.7$ , H-5'); 7.11 (2H, д,  $^3J_{3,4'} = 3.5$ , H-3'); 6.57 (2H, д, д,  $^3J_{3,4'} = 3.5$ ,  $^3J_{4,5'} = 1.7$ , H-4').

**2-Ацетил-1-винилпиррол (4).** Аналогично синтезу **7** из 1.94 г (15.6 ммоль) оксима 2-ацетилпиррола **17** в присутствии 1.02 г (15.6 ммоль)  $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  получают 1.4 г черной жидкости (остаточное давление 7 атм), из которой колоночной хроматографией (основная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент диэтиловый эфир) выделяют 0.51 г (30%) 2-ацетилпиррола **18** и 0.59 г (28%) соединения **4** (характеристики **4** см. [13]).

**2-Ацетилпиррол (18).** ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3266 (уш. с), 3113 (сл.), 3085 (сл.), 2969 (сл.), 2927 (сл.), 2687 (сл.), 2558 (сл.), 1776 (сл.), 1736 (сл.), 1641 (с.), 1547 (ср.), 1506 (сл.), 1429 (ср.), 1400 (с.), 1363 (ср.), 1323 (ср.), 1262 (сл.), 1220 (сл.), 1141 (ср.), 1129 (ср.), 1074 (ср.), 1044 (ср.), 1019 (ср.), 972 (ср.), 926 (ср.), 887 (сл.), 842 (ср.), 773 (с.), 749 (с.), 669 (сл.), 631 (ср.), 608 (ср.), 553 (ср.), 511 (ср.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9.95 (1H, уш. с, NH); 7.04 (1H, с, H-5); 6.91 (1H, с, H-3); 6.26 (1H, с, H-4); 2.43 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 188.40 (C=O); 132.25 ( $\text{C}_2$ ); 125.37 ( $\text{C}_5$ ); 117.35 ( $\text{C}_3$ ); 110.57 ( $\text{C}_4$ ); 25.50 ( $\text{CH}_3$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32472).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. L. Boger, M. Patel, *J. Org. Chem.*, **53**, 1405 (1988).
2. A. Nakamura, K. Nagai, K. Ando, G. Tamura, *J. Antibiot.*, **39**, 1155 (1985).
3. J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.*, **161**, 177 (1991).
4. C.-M. Che, C.-W. Wan, W.-Z. Lin, W.-Y. Yu, Z.-Y. Zhou, W.-Y. Lai, S.-T. Lee, *Chem. Commun.*, 721 (2001).
5. R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 3315 (1964).
6. J. L. Sessler, M. Cyr, A. K. Burrell, *Tetrahedron*, **48**, 9661 (1992).
7. H. Bauer, *Chem. Ber.*, **101**, 1286 (1968).
8. T. Itahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 49 (1980).
9. H. Falk, H. Flödl, *Monatsch. Chem.*, **119**, 247 (1988).
10. W. Hinz, R. A. Jones, S. U. Patel, M.-H. Karatza, *Tetrahedron*, **42**, 3753 (1986).
11. H. Rapoport, J. Bordner, *J. Org. Chem.*, **29**, 2727 (1964).
12. J. Bordner, H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, **30**, 3824 (1965).
13. A. M. Vasil'tsov, A. B. Zaitsev, E. Yu. Schmidt, A. I. Mikhaleva, A. V. Afonin, *Mendeleev Commun.*, **11**, 74 (2001).
14. R. J. Tedeschi, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Acad. Press, San Diego, 1992, **1**, p. 27.
15. G. P. Bean, in *Pyrroles*, Pt 1, R. A. Jones (Ed.), Wiley, New York, 1992, p. 105.
16. B. A. Trofimov, in *Pyrroles*, Pt 1, R. A. Jones (Ed.), Wiley, New York, 1992, p. 131.
17. B. A. Trofimov, in *Adv. Heterocycl. Chem.*, A. R. Katritzky (Ed.), Acad. Press, San Diego, 1990, **51**, p. 177.
18. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилпирролы*, Наука, Новосибирск, 1984.
19. B. A. Trofimov, A. I. Mikhaleva, A. M. Vasil'tsov, E. Yu. Schmidt, O. A. Tarasova, L. V. Morozova, L. N. Sobenina, Th. Preiss, J. Henkelmann, *Synthesis*, 1125 (2000).
20. B. A. Trofimov, E. Yu. Schmidt, A. M. Vasil'tsov, A. I. Mikhaleva, A. B. Zaitsev, L. V. Morozova, A. G. Gorshkov, J.-D. Arndt, J. Henkelmann, *Synthesis*, 2427 (2001).
21. С. Е. Коростова, С. Г. Шевченко, М. В. Сигалов, Н. И. Голованова, *XTC*, 460 (1991).

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск 664033  
e-mail: mikh@irioc.irk.ru

Поступило в редакцию 08.01.2004