А. А. Рудин, Е. А. Никифорова, Д. В. Байбародских, Н. Ф. Кириллов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, vikro@ya.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛМЕТИЛИДЕНГИДРАЗИДОВ 3-АРИЛ-2-ЦИАНОПРОПЕНОВЫХ КИСЛОТ С МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТОМ И ЦИНКОМ*

Ключевые слова: реакция Реформатского, алициклические реактивы Реформатского, 3-арил-2-цианопропеновые кислоты, арилметилиденгидразиды, спироазетидиноны, спиро-β-лактамы, спиропиперидин-1,3-дионы, глутаримид.

Ранее было установлено, что реактивы Реформатского, присоединяясь к двойным углерод-азотным связям азометинов, образуют азетидиноны или β лактамы [1], причем в случае алициклических реактивов Реформатского образуются спиро-β-лактамы [2]. При взаимодействии фенил- и бензоилгидразонов ароматических альдегидов с алициклическими реактивами Реформатского также образуются спиро-β-лактамы, а не спиропиразолоны [3]. Амиды 3-арил-2-цианопропеновых кислот с алициклическими реактивами Реформатского образуют, в зависимости от условий реакции и заместителей при атоме азота, либо соответствующие продукты присоединения реактива Реформатского по двойной углерод-углеродной связи, либо замещенные 3-спиропиперидин-2,6-дионы [4–6].

Нами было изучено взаимодействие реактива Реформатского (1), полученного из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с арилметилиденгидразидами 3-арил-2-цианопропеновых кислот (2). Соединения (2) содержат как двойную связь углерод-азот, так и двойную активированную углерод-углеродную связь. Как показали наши исследования, две молекулы реактива Реформатского (1) присоединяются к двойной углерод-азотной связи и двойной углерод-углеродной связи арилметилиденгидразидов (2) с образованием промежуточных соединений (3). Последние в условиях реакции циклизуются с выделением двух молекул бромцинкметилата, что приводит после гидролиза реакционной массы к образованию 5-арил-2-(1-арил-3-оксо-2-азаспиро[3.5] нонан-2-ил)-1,3-диоксо-2-азаспиро[5.5]ундекан-4-карбонитрилов (5):

Строение соединений (5) подтверждено данными ИК и ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии. В ЯМР ¹Н спектрах полученных продуктов присутствует мультиплет циклоалкильных фрагментов в области 1.03–2.12 м. д. с интегральной интенсивностью, соответствующей двадцати протонам, и отсутствуют сигналы протонов метоксильных групп и протона при атоме азота, что свидетельствует о присоединении двух молекул реактива Реформатского и протекании циклизации с участием обеих сложноэфирных групп. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения карбонильных групп в области 1785–1722 см⁻¹, что говорит об образовании β-лактамного фрагмента и, соответственно, продукта 5.

Список литературы

- 1. Ocampo R., Dolbier W. R. Jr. // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. P. 9325–9374.
- 2. Кириллов Н. Ф., Щепин В. В. // ЖОХ. 2005. Т. 75. С. 629-631.
- 3. Щепин В. В., Кириллов Н. Ф., Мелехин В. С. //ЖОХ. 2006. Т. 42. С. 1500–1503.
- 4. Кириллов Н. Ф., Никифорова Е. А., Шуров С. Н. и др. // ЖОХ. 2012. Т. 82. С. 1124—1128.
- 5. Кириллов Н. Ф., Никифорова Е. А., Шуров С. Н. // ЖОХ. 2014. Т. 50. С. 846–849.
- 6. Кириллов Н. Ф., Никифорова Е. А., Слепухин П. А., Вахрин М. И. // ЖОХ. 2013. Т. 83. С. 936–939.

^{*} Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края.