

УДК 547.745:547.571

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ХРОМЕНИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С МОНОНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Аниськова Т.В., Стулова Е.Г., Бабкина Н.В., Егорова А.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, e-mail: aniskovatv@mail.ru

3Н-Фуран-2-оны, содержащие в третьем положении хроменоновый заместитель, являются многоцентровыми, с точки зрения реакционной способности, соединениями. Данные соединения – перспективные субстраты для синтеза различных сложнопостроенных гетероциклических ансамблей, обладающих полезными свойствами. В связи с чем изучаемые соединения и привлекают внимание исследователей. Изучено взаимодействие 3-хроменилметилен-3Н-фуран-2-онов с аммиаком. В результате реакции с аммиаком выделены ранее не известные (2-гидроксифенил)-2R-1H-пирроло-[2,3-b]пиридин-5-ил) метаноны с выходом до 75%. Рассмотрена схема изучаемого взаимодействия. Состав и структура впервые полученных соединений доказаны с привлечением данных элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Характер и расположение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C полностью подтверждают предложенную структуру. Авторами рассмотрены и обсуждены альтернативные пути протекания реакций.

**Ключевые слова:** 3-хроменилметилен-3Н-фуран-2-оны, аммиак, (2-гидроксифенил)-2R-1H-пирроло-[2,3-b]пиридин-5-ил) метаноны

## INTERACTION 3-HROMENILMETILIDEN-3H-FURAN-2-ONES WITH MONOKLEOFILNYMI REAGENTS

Aniskova T.V., Stulova E.G., Babkina N.V., Egorova A.Y.

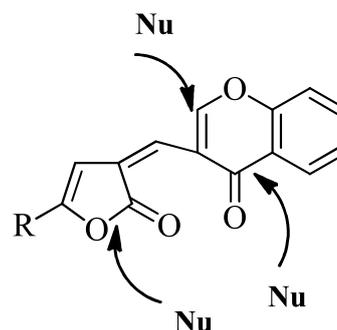
Saratov State University n.a. N.G. Chernyshevsky, Saratov, e-mail: aniskovatv@mail.ru

3H-Furan-2-ones containing a third position hromenonovy substituent are multicenter, from the viewpoint of reactivity, compounds. These compounds – advanced substrates for the synthesis of complex heterocyclic various ensembles that have useful properties. In connection with which the studied compounds and attracted the attention of researchers. The interaction of 3-hromenilmetiliden-3H-furan-2-ones with ammonia. The reaction with ammonia is not known previously isolated (2-hydroxyphenyl) -2R-1H-pyrrolo [2,3-b] pyridin-5-yl) -methanone with a yield to 75%. The scheme of the studied interaction. The composition and structure of the obtained compounds are proved for the first time involving elemental analysis data and NMR spectroscopy. The nature and location of the signals in the NMR spectra of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR completely confirm the proposed structure. The authors reviewed and discussed the reactions alternative paths.

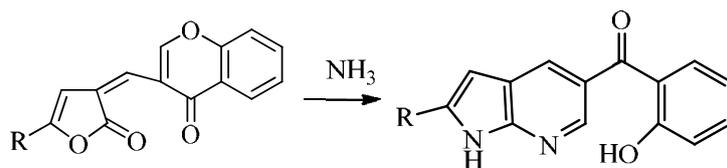
**Keywords:** 3-hromenilmetiliden-3H-furan-2-ones, ammonia, (2-hydroxyphenyl)-2R-1H-pyrrolo[2,3-b] pyridin-5-yl) methanone

Соединения, содержащие в своем составе несколько фармакофорных фрагментов, привлекают к себе внимание исследователей с позиций изучения их полезных свойств, и различных модификаций структуры данных соединений. К таким соединениям можно отнести арилметиленовые производные 3Н-фуран-2-онов, содержащие в третьем положении хроменоновый фрагмент [1-3].

Данные соединения являются перспективными полифункциональными соединениями, имеющими несколько неэквивалентных реакционных центров, что делает их привлекательными субстратами для реакций с нуклеофильными реагентами. При этом маршруты данных превращений зависят от выбранного нуклеофильного реагента, а также от условий осуществления реакций [4-7].



Взаимодействие 3-хроменилметилен-3Н-фуран-2-ононов с аммиаком проводилось в спиртовом растворе, в качестве катализатора использовался поташ. Аммиак взят в трехкратном избытке. В результате реакции выделены (2-гидроксифенил)-2R-1H-пирроло-[2,3-b]пиридин-5-ил)метаноны с выходами до 75%.



2 a) R = Ph, b) R = *p*-Tol, c) R = *p*-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

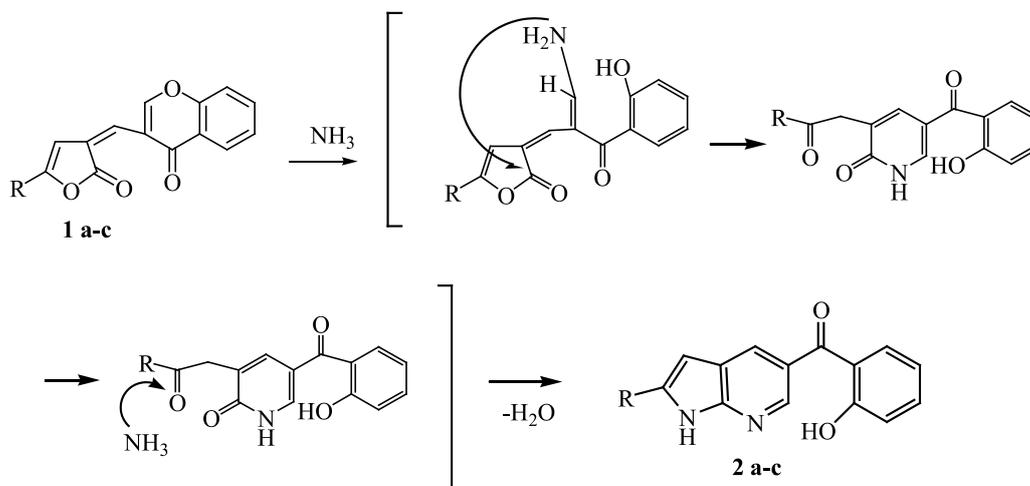
Состав и структура впервые полученных соединений доказаны с привлечением данных ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии и физико-химических методов исследования.

Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (2-гидроксифенил)-2R-1H-пирроло-[2,3-*b*]пиридин-5-ил)метанонов **2 a-c** содержит синглет NH-группы пиррольного кольца при 5.78 – 5.85 м.д., синглет протона пиррольного кольца при 7.05 – 7.12 м.д., два синглета протонов пиридинового цикла при 8.24 – 8.30 м.д. и 8.68 – 8.75 м.д., уширенный синглет протона OH-группы при 8.44 – 8.51 м.д., серию сигналов ароматических протонов при 7.14-8.10 м.д.

В спектрах ЯМР<sup>13</sup>C соединений **2 a-c** отмечены: серия сигналов sp<sup>2</sup>-гибридных ато-

мов углерода при 102.3-157.6 м.д., атом углерода карбоксильной группы наблюдается при 167.4-168.9 м.д., атом углерода карбонильной группы наблюдается при 189.7 – 192.1 м.д.

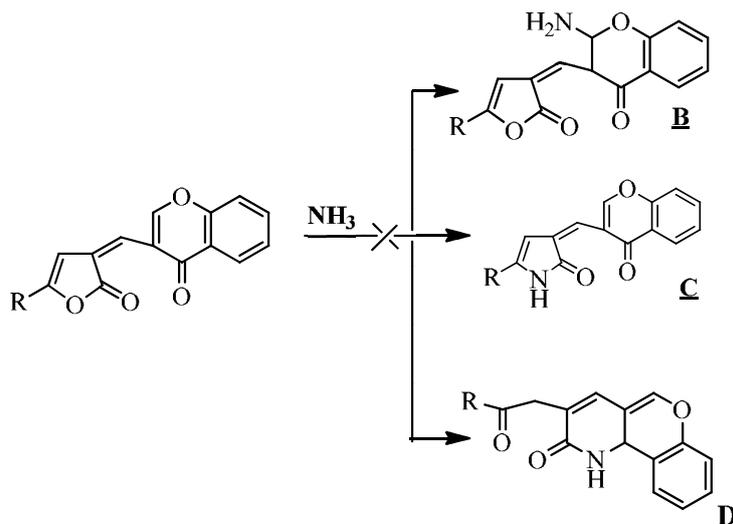
Вероятно, первоначально происходит атака аммиака по карбонильной группе хроменого фрагмента, сопровождающаяся раскрытием цикла с образованием енаминового фрагмента, дальнейшая атака аминогруппы по C=O группе фуранонового кольца приводит к раскрытию последнего и образованию пиридинового цикла. Атака второй молекулы аммиака по экзоциклической оксогруппе приводит к образованию интермедиата, стабилизация которого происходит за счет дегидратации, с образованием конечного продукта.



Не исключались и альтернативные пути протекания реакции: образование замещенной пиридин-2-оновой структуры, присоединение по Михаэлю молекулы аммиака (структура В), атака атома азота аммиака по электронодефицитному атому углерода фуранонового цикла, которая сопровождается раскрытием кольца и образованием нециклического интермедиата, стабилизация которого происходит за счет дегидратации (структура С), реакция присоединения-отщепления с участием карбонильной группы хроменого фрагмента с образованием

иминохроменого фрагмента и раскрытием лактонного кольца приводящая к структуре D. Однако спектральные данные позволили исключить данные направления реакции.

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H записаны на спектрометре Varian-400, при 20-25 °С в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ТМС. Рабочая частота 400 МГц. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254, элюент – гексан:этилацетат:хлороформ – 2:2:1, проявитель – пары йода. Температуры плавления определены в открытом капилляре. Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе Elementar модели «Vario Micro cube».



3-Хроменилметилен-3Н-фуран-2-оны получены по известной ранее методике [8].

**(2-гидроксифенил)-2R-1H-пирроло-[2,3-b]пиридин-5-ил)метаноны (2).** В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,001 моль 5R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-она, 5 мл аммиака и 10 мл этанола кипятят в течение 30 минут, затем добавляют ещё 5 мл аммиака, кипятят 30 минут, добавляют 5 мл аммиака и 0,001 моль поташа, кипятят 30 минут. Полученные кристаллы отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают большим количеством воды, перекристаллизовывают из пропанола-2.

**(2-гидроксифенил)-2-фенил-1H-пирроло-[2,3-b]пиридин-5-ил)метанон (2a).** Выход 73%, Т. <sub>пл.</sub> 158-160°C. ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д.: 5.85 с., (1H, NH), 7.12 с., (1H, Pirrol), 7.34 – 8.10 м., (9H, аром.), 8.28 с., (1H), 8.51 уш.с., (1H, OH), 8.73 с., (1H). ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 103.5, 105.7, 112.4, 113.8, 115.7, 116.9, 118.2, 121.9, 122.5, 126.9, 128.3, 129.5, 131.8, 143.8, 153.9, 156.6, 168.3 (C-OH), 192.1 (C=O). Найдено%: C 75.98; H 4.98; N 8.56. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено%: C 76.34; H 5.49; N 8.48.

**(2-гидроксифенил)-2-(n-толил)-1H-пирроло-[2,3-b]пиридин-5-ил)метанон (2b).** Выход 68%, Т. <sub>пл.</sub> 172-174°C. ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д.: 2.43 с., (3H, CH<sub>3</sub>), 5.78 с., (1H, NH), 7.05 с., (1H, Pirrol), 7.24 д., (2H, J 8.1, n-Tol), 7.35 д., (2H, J 8.1, n-Tol), 7.47-7.67 м., (4H, аром.), 8.24 с., (1H), 8.44 уш.с. (1H, OH), 8.68 с., (1H). ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 28.9, 102.3, 104.9, 108.5, 113.1, 113.9, 114.3, 116.1, 117.8, 120.1, 122.9, 125.3, 127.8, 129.2, 133.2, 145.6, 155.4, 157.5, 167.4 (C-OH), 189.7 (C=O). Найдено%: C 77.03; H 6.12; N 7.98. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено%: C 76.72; H 5.85; N 8.13.

**(2-гидроксифенил)-2-(4-метоксифенил)-1H-пирроло-[2,3-b]**

**пиридин-5-ил)метанон (2c).** Выход 75%, Т. <sub>пл.</sub> 198-200°C. ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д.: 3.63 с., (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.18 с., (1H, NH), 7.11 с., (1H, Pirrol), 7.14 д., (2H, J 8.1, Ar), 7.28 д., (2H, J 8.1, Ar), 7.33-7.74 м., (4H, аром.), 8.30 с., (1H), 8.48 уш.с. (1H, OH), 8.75 с., (1H). ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 56.3, 104.9, 105.3, 112.1, 115.3, 117.9, 118.2, 120.1, 121.9, 122.6, 124.6, 125.2, 129.8, 135.6, 146.9, 156.2, 157.3, 168.9 (C-OH), 190.6 (C=O). Найдено%: C 72.95; H 5.12; N 7.48. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено%: C 73.32; H 5.59; N 7.77.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-03-00530.

#### Список литературы

1. Ibrahim M.A. Synthesis and chemical reactivity of 2-methylchromones // *Arkivoc.* – 2010. – № 1. – P. 98-135.
2. Коротаяев В.Ю., Сосновских В.Я., Барков А.Ю. Синтез и свойства 3-нитро-2H-хроменов // *Успехи химии.* – 2013. – Т. 82. № 12. – С. 1081-1116.
3. Аниськова Т.В., Камнева И.Е., Егорова А.Ю. Синтез арилметилен(этилиден)фуранонов // *Обзорный журнал по химии.* – 2014. – Т. 4, № 3. – С. 129-145.
4. Anis'kova T.V., Yegorova A.Yu., and Chadina V.V. Interaction of 3-arylmethylene-3H-furan(pirrol)-2-ones with acetoacetic ester // *Mendeleev Communications.* – 2008. – Vol. 18. № 3. – P. 167-168.
5. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. Синтез новых фуropyпиранов и ангулярно построенных фуropyпиранохроменов на основе арилметиленовых фуран-2-онов // *Журнал органической химии.* – 2013. – Т.49. № 10. – С. 1534-1536.
6. Anis'kova T.V., Chadina V.V., and Yegorova A.Yu. Reaction of 3-arylmethylene-3H-furan-2-ones with 3-amino-1,2,4-triazole as a convenient technique to synthesize condensed diazepinones // *Synthetic Communications.* – 2011. – Vol. 41. № 15. – P. 2315-2322.
7. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. Арилметиленовые производные 3H-фуран-2-онов в синтезе фуropyпиридинкарбонитрилов // *Журнал органической химии.* – 2012. – Т. 48. № 12. – С. 1607-1608.
8. Аниськова Т.В., Стулова Е.Г., Егорова А.Ю. Взаимодействие 5-арилфуран-2(3H)-онов с 3-формилхромоном // *Журнал органической химии.* – 2016. – Т.52. № 8. – С. 1222-1223.