

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horwitz L. // J. Org. Chem. — 1956. — Vol. 21. — P. 1039.
2. Williams J. L. R., Webster S. K., van Allan J. A. // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 4893.
3. Tahagi K., Usami H., Fukaya H., Sawahi Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1989. — N 16. — P. 1174.

И. П. Калашникова, В. В. Калашников,
А. Н. Пушин, С. Е. Ткаченко

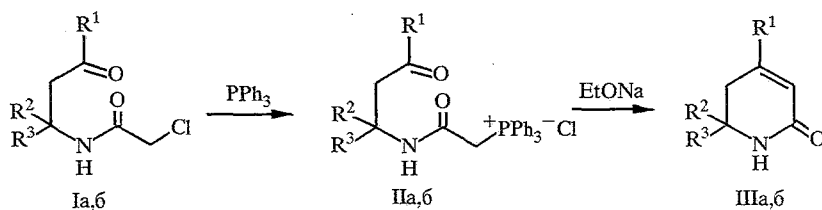
Институт физиологически активных
веществ РАН, Черноголовка 142432,
Россия

Поступило в редакцию 22.01.98

ХГС. — 1998. — № 2. — С. 280.

ПОЛУЧЕНИЕ 5,6-ДИГИДРОПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИЕЙ ВИТТИГА НА ОСНОВЕ N-3-ОКСОАЛКИЛХЛОРАЦЕТАМИДОВ

Взаимодействием N-(1,1-диметил-3-оксобутил)хлорацетамида (Ia) с трифенилфосфином получен 1-(1,1-диметил-3-оксобутилкарбамоилметил)трифенилфосфоний хлорид (IIa), который в этиловом спирте под действием этилата натрия циклизуется в 5,6-дигидро-4,6,6-триметилпиридин-2(1H)-он (IIIa). Аналогично из N-(1,3-дифенил-3-оксобутил)хлорацетамида (Iб) без выделения трифенилфосфониевого производного IIб получен 5,6-дигидро-4,6-дифенилпиридин-2(1H)-он (IIIб). Соединение IIIб на воздухе неустойчиво.



I—III a $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$; б $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$

Соединения Ia,б получали как описано в работе [1].

1-(1,1-Диметил-3-оксобутилкарбамоилметил)трифенилфосфоний хлорид (IIa). Раствор N-3-оксоалкилхлорацетамида Ia (3,21 г, 16,7 ммоль) и трифенилфосфина (4,84 г, 18,4 ммоль) в 20 мл сухого диоксана кипятят 16 ч. Реакционную массу охлаждают, осадок отфильтровывают, сушат в вакууме и перекристаллизуют из смеси бензол—этанол, 5 : 1. Получают 7,60 г (65%) соли IIa. Спектр ПМР (200 МГц, CDCl_3 , тетраметилсилан): 9,68 (1H, с, NH); 7,67...7,91 (15H, м, 3×Ph); 1,28 (6H, с, $\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$); 5,07 (2H, д, $^2J_{\text{HP}} = 14,4$ Гц, $\text{CH}_2\text{—}^+\text{PPh}_3$); 2,79 (2H, с, OC—CH_2); 2,04 м. д. (3H, с, $\text{CH}_3\text{—CO}$).

5,6-Дигидро-4,6,6-триметилпиридин-2(1H)-он (IIIa). К соединению IIa (1,400 г, 3,2 ммоль) в 20 мл абсолютного этанола добавляют при перемешивании по каплям в течение 5 мин раствор этилата натрия, приготовленного из 0,074 г (3,2 ммоль) натрия и 5 мл абсолютного этанола. Реакционную массу перемешивают 1 ч, затем отфильтровывают выпавший NaCl, растворитель удаляют в вакууме, а остаток обрабатывают 10 мл смеси пентан—эфир, 1 : 1, и снова фильтруют. Фильтрат вновь упаривают в вакууме, остаток очищают колоночной хроматографией (SiO_2 , $\text{CHCl}_3\text{—AcOEt}$, 3 : 1). Получают 0,125 г (90%) соединения IIIa. Спектр ПМР (200 МГц, CDCl_3 , тетраметилсилан): 6,33 (1H, с, NH); 5,72 (1H, м, 3-CH); 2,23 (2H, с, 5- CH_2); 1,91 (3H, с, 4- CH_3); 1,28 м. д. (6H, с, 2×(6- CH_3)).

5,6-Дигидро-4,6-фенилпиридин-2(1H)-он (IIIб). Раствор соединения Ib (0,961 г, 3,2 ммоль) и трифенилфосфина (0,840 г, 3,2 ммоль) кипятят в 5 мл абсолютного этанола 4 ч. После охлаждения до 20...25 °С к реакционной массе в течение 5 мин по каплям при перемешивании добавляют раствор этилата натрия, приготовленного из 0,074 г (3,2 ммоль) натрия в 5 мл абсолютного этанола.

нола. Реакционную массу перемешивают еще 1 ч, затем отфильтровывают выпавший NaCl, растворитель удаляют в вакууме, а остаток разделяют флеш-хроматографией (SiO₂, CHCl₃). Получают 0,230 г (30%) соединения Пб. Спектр ПМР (200 МГц, CDCl₃, тетраметилсилан): 8,13 (1H, с, NH); 7,50..7,14 (10H, м, 2×Ph); 5,53 (1H, д, ⁴J = 3,8 Гц, ОС—CH); 3,93 (1H, м, Ph—CH); 2,85 (1H, В от АВХ, ²J_{АВ} = 16,1, ³J_{ВХ} = 7,0 Гц, СН_АН_В—СНPh); 2,68 м. д. (1H, В от АВХ, ²J_{АВ} = 16,1, ³J_{АХ} = 10,1 Гц, СН_АН_В—СНPh).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-03-33119а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fyssiuk A. S., Vorontsova M. A., Sagitullin R. S. // Mendeleev Commun. — 1993. — N 6. — С. 249.

А. С. Фисюк, Н. В. Поендаев, Ю. Г. Бундель

Омский государственный университет,
Омск 664077, Россия
e-mail: fis@univer.omsk.su

Поступило в редакцию 10.12.97

ХГС. — 1998. — № 2. — С. 281.
