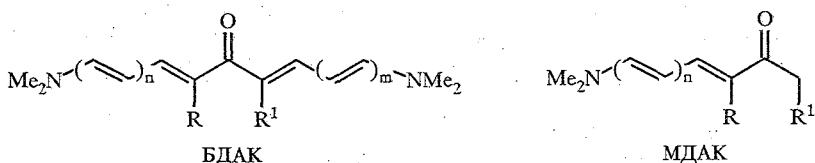


Ж. А. Красная, Ю. В. Смирнова, В. С. Богданов

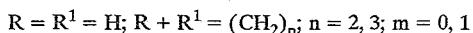
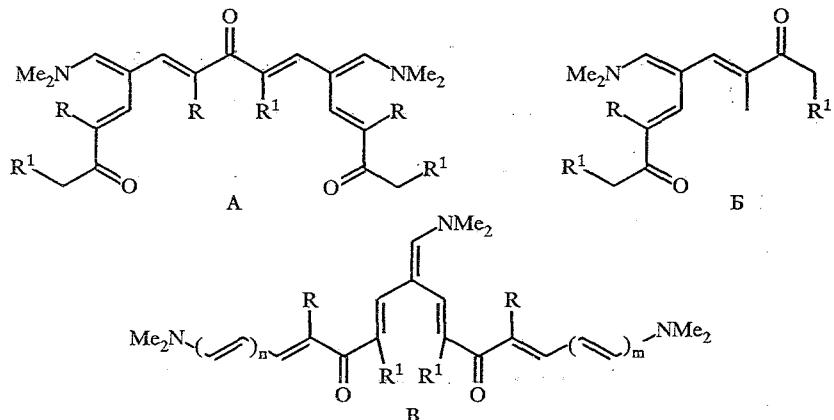
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИС-Н,О-АЦЕТАЛЯ
ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛЕНМАЛОНОВОГО АЛЬДЕГИДА
С КЕТОНАМИ.
НОВЫЙ ПУТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
N-МЕТИЛПИРРОЛОВ**

Конденсация бис-Н,О-ацетала диметиламинометиленмалонового альдегида с кетонами, β -диметиламиновинилкетонами и δ -диметиламинодиенонами сопровождается необычной внутримолекулярной циклизацией, в результате которой образуются поперечно сопряженные кетоны циклического и ациклического строения, содержащие в β - или β' -и β'' -положениях N-метилпиррольный цикл, что представляет собой новый путь образования замещенных пирролов. Взаимодействием бис-Н,О-ацетала диметиламинометиленмалонового альдегида с 2-(3'-диметиламино-пропен-2'-илиден)цикlopентаноном синтезирован полиеновый *tris*-диметиламиноникетон.

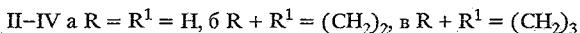
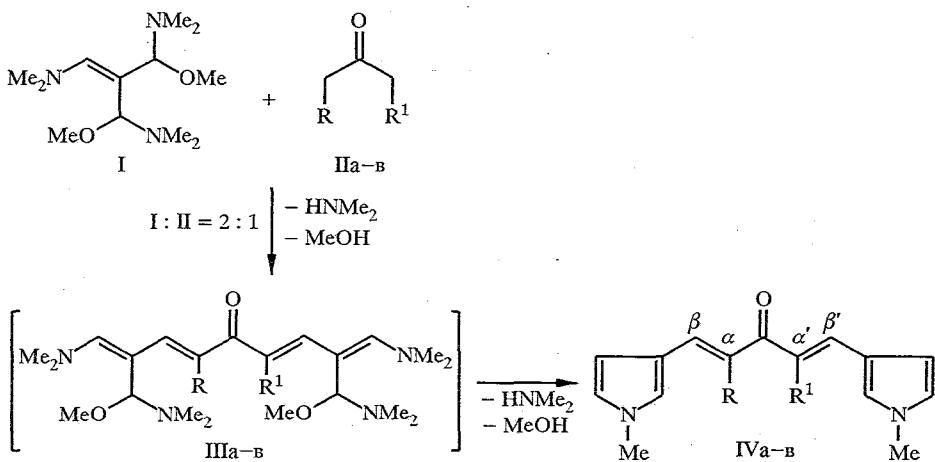
Ранее нами изучена конденсация аминалей сопряженных ω -диметиламиноальдегидов с циклическими и ациклическими кетонами [1—4]. Полученные α,α' -бис(ω -диметиламинополиенил)кетоны (БДАК) различного строения имеют два хромофора, взаимодействующие через карбонильную группу, и вследствие этого обладают оптически легко возбудимой π -электронной системой, определяющей ряд специфических свойств: ярко выраженную сольватохромию [4], сильный термохромизм [5], флуоресценцию и генерацию лазерного излучения с высокой эффективностью [6], чрезвычайно легкое алкилирование и протонирование по карбонильной группе с резким изменением окраски [7, 8]. У их аналогов с одним хромофором,mono(ω -диметиламинополиенил)кетонов (МДАК), эти свойства выражены значительно слабее или вообще отсутствуют.



В связи со сказанным выше было интересно исследовать свойства полиеновых моно-, бис- и трисаминокарбонильных соединений, содержащих 2, 3 и большее число полиеновых хромофоров в одной молекуле. С целью синтеза соединений такого типа в данной работе изучено взаимодействие недавно полученного нами бис-Н,О-ацетала β -диметиламинометиленмалонового альдегида (I) [9] с кетонами, β -диметиламиновинилкетонами и δ -диметиламинодиенонами. В зависимости от строения кетона и соотношения реагентов можно было ожидать образования полиеновых кетонов типа А, Б, В:



Для получения полиеновых бисдиметиламинокетонов типа А предполагалось использовать конденсацию бис-*N*,*O*-ацетала I с ацетоном (Па), с циклопентаноном (Пб), с циклогексаноном (Пв) при соотношении I : II = 2 : 3. Однако при таком соотношении взаимодействие указанных реагентов (75...85 °C) привело к сложной смеси продуктов и выделить индивидуальные соединения не удалось. Можно было ожидать, что при соотношении I : II = 2 : 1 будут получены БДАК (Па—в), содержащие в γ , γ' -положениях *N*,*O*-ацетальные группы. Использование соединений IIIa—в в качестве бис-*N*,*O*-ацеталей в реакциях с кетонами, возможно, позволило бы затем при их взаимодействии с кетонами синтезировать БДАК типа А. Однако и в этом случае получить БДАК IIIa—в не удалось, так как реакция неожиданно сопровождалась внутримолекулярной циклизацией, в результате которой с невысокими выходами были выделены не известные ранее β , β' -бис(*N*-метилпирролил-3)-дивинилкетоны (IVa—в), строение которых установлено на основании данных ПМР, УФ и масс-спектров (табл. 1 и 2). Отнесение сигналов протонов в *N*-метилпиррольном цикле сделано с учетом литературных данных для замещенных *N*-метилпирролов [10].



При взаимодействии бис-*N*,*O*-ацетала I с β -диметиламиновинилкетонами (Va—в) (эквимольное соотношение реагентов) также происходила внутримолекулярная циклизация, в результате которой с выходами 35...56% были впервые получены несимметричные β -диметиламино- β' -(*N*-метилпирролил)- α , α' -дивинилкетоны (VIa—в).

Таблица 1

Условия конденсации кетонов IIa—b, Va—b, VIIa—g с бис-N,O-ацеталем I и характеристики синтезированных соединений

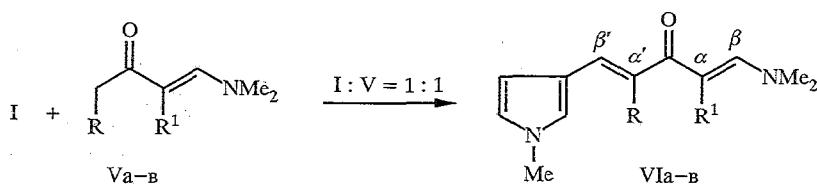
Исходный кетон	Условия реакции				Продукт реакции						
	мольное соотношение I : кетон	T, °C	продолжительность реакции, ч	способ обработки	соединение	брутто-формула*	T _{пл.} , °C	УФ спектр, λ _{max} , нм (lg ε)			масс-спектр, m/z
								EtOH	толуол [гептан]		
IIa	2 : 1	90...100	1,3	Г	IVa	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	158...165 (разл.)	393 (4,60)	371	—	10* ²
IIb	2 : 1	80...100	2,0	В	IVb	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O	239...243 (разл.)	420 (4,75), 405 пл (4,67)	380, 398, 360 пл	266	13* ²
IIv	2 : 1	100...120	0,8	В	IVb	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O	168...170	400 (4,72)	375, 380 пл	—	10* ²
Va	1 : 1	100...120	1,3	Б	Vla	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O	97...101 (разл.)	380 (4,50)	359 [348]	204	38
VIb	1 : 1	100...110	0,5	А	VIIb* ³	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	213...215 (разл.)	405 (4,73), 416 пл (4,66)	386	230	40
Vb	1 : 1	100...120	1,0	Г	VIIb	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	109...112	400 (4,55)	371 [358]	244	56
VIIa	1 : 1	78...83	0,75	Г	VIIa	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	140...146 (разл.)	448 (4,67)	418	230	30
VIIb	1 : 1	75...85	0,5	Г	VIIb	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O	>210 (разл.)	474 (5,07)	421, 442	256	44
VIIv	1 : 1	85...95	0,5	Г	VIIv	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O	167...172	460 (4,99)	420	270	20
VIIv	1 : 1	85...95	0,5	Б	IX	C ₂₀ H ₃₃ N ₃ O ₂	158...163				40
VIIg	1 : 1	70...80	0,3	Г	VIIg	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂	>135 (разл.)	506 (4,97)	480, 460 пл [460, 442 пл]	—	14
VIIb	1 : 2	95...100	0,75	А	X	C ₂₆ H ₃₅ N ₂ O ₂	>210	480 (4,76)	450	—	65

* Большинство соединений трудно поддаются анализу, поэтому в настоящем сообщении данные элементного анализа приводятся только

² для соединений VIIb и VIIg. VIIb. Найдено, %: С 72,88; Н 8,01; N 11,95. Вычислено, %: С 73,00; Н 7,88; N 12,16. VIIg. Найдено, %: N 10,43. Вычислено, %: N 10,93.

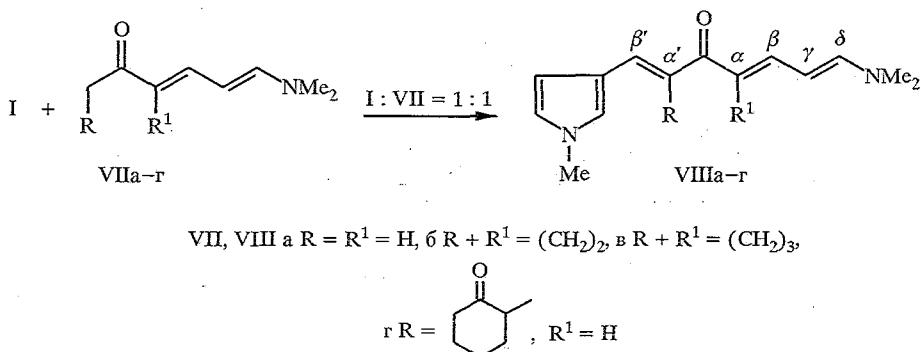
³ Реакция сопровождается сильным смелообразованием.

*³ Соединение VIIb выделено также при соотношении I : VIIb = 1 : 2 с выходом 49%.

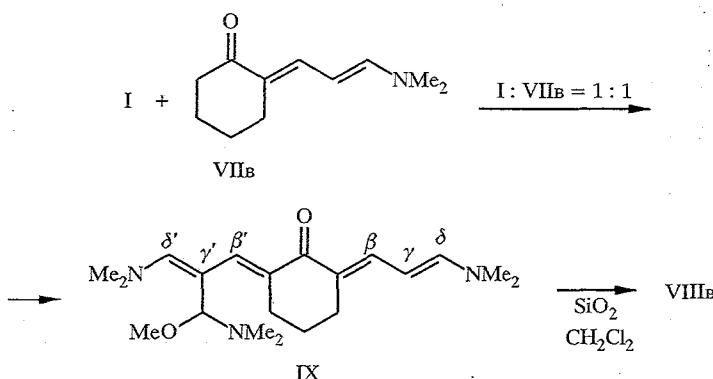


V, VI a R = R¹ = H, б R + R¹ = (CH₂)₂, в R + R¹ = (CH₂)₃

Реакция бис-N,O-ацетала I с δ-диметиламинодиенонами (VIIa—г) (эквимольное соотношение реагентов) протекает аналогично и приводит с выходами 20...44% к ранее не известным α-(δ-диметиламинопропен-γ-илиден)-α'-(N-метилпирролил-3)метиленкетонам (VIIIa—г).



В случае конденсации бис-N,O-ацетала I с диеноном VIIb удалось выделить промежуточный кристаллический продукт (IX), строение которого подтверждено спектром ПМР (см. табл. 2). Кетон IX, содержащий в γ'-положении группу CH(OMe)NMe₂, при действии силикагеля в растворе CH₂Cl₂ с выходом 50% превращается в сопряженный полиеновый кетон VIIIb. В масс-спектре соединения IX присутствует только сигнал иона с m/z 270, который является, по-видимому, M⁺ соединения VIIIb, образующегося в результате внутримолекулярной циклизации, протекающей в масс-спектрометре.



Следует отметить, что для выделения сопряженных полиеновых кетонов IVa—в, VIIb, VIIIa—г реакционную массу после окончания нагревания разбавляли CH₂Cl₂ и выдерживали сутки в присутствии силикагеля (см. экспериментальную часть).

Выделение промежуточного кетона IX указывает на то, что циклизация в N-метилпиррольный фрагмент при синтезе соединений IV, VI и VIII

Таблица 2

Спектры ПМР синтезированных соединений в CD_2Cl_2^* , химические сдвиги, δ , м. д.

Соединение	Метиновые протоны				NMe_2 , с	Протоны пиррольного цикла				Остальные протоны	КССВ (J , Гц)
	$\text{H}\alpha$, д; $\text{H}\alpha'$, д	$\text{H}\beta$; $\text{H}\beta'$	$\text{H}\gamma$, т; $\text{H}\gamma'$, т	$\text{H}\delta$, д; $\text{H}\delta'$, д		2-Н	4-Н	5-Н	NMe , с		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
IVa	6,71 (2H)	7,64 (2H, д)	—	—	—	6,90 (2H, т)	6,45 (2H, т)	6,61 (2H, т)	3,68 (6H)	—	$J\alpha\beta = 16,0$, $J_{2,5} = J_{4,5} = 2,0$
IVб	—	7,39 (2H, уш. с)	—	—	—	6,96 (2H, уш. с)	6,40 (2H, уш. с)	6,69 (2H, уш. с)	3,70 (6H)	2,90 (4H, с, CH_2)	—
IVв	—	7,58 (2H, уш. с)	—	—	—	6,92 (2H, т)	6,39 (2H, т)	6,65 (2H, т)	3,69 (6H)	1,86 (2H, м, CH_2), 2,81 (4H, м, CH_2)	$J_{2,5} = J_{4,5} = 2,5$
VІa	5,19 (1H), 6,43 (1H)	7,61 (1H, д), 7,40 (1H, д)	—	—	3,00 (6H, уш. с)	6,83 (1H, т)	6,36 (1H, т)	6,59 (1H, т)	3,64 (3H)	—	$J\alpha\beta = 14,0$, $J\alpha'\beta' = 16,0$, $J_{2,5} = J_{4,5} = 2,5$
VІб	—	6,84 (1H, т), 7,26 (1H, т)	—	—	3,10 (6H)	7,12 (1H, т)	6,32 (1H, т)	6,62 (1H, т)	3,66 (3H)	2,62 (2H, м, CH_2), 2,99 (2H, м, CH_2)	$J\beta\text{CH}_2 =$ $J\beta'\text{CH}_2 =$ $= 1,7$, $J_{2,5} =$ $= J_{4,5} = 2,5$
VІв	—	6,84 (1H, т), 7,57 (1H, т)	—	—	3,07 (6H)	7,44 (1H, т)	6,32 (1H, т)	6,61 (1H, т)	3,66 (3H)	1,73 (2H, м, CH_2), 2,69 (4H, м, CH_2)	$J\beta\text{CH}_2 =$ $= J\beta'\text{CH}_2 =$ $= 1,5$, $J_{2,5} =$ $= J_{4,5} = 2,5$
VІІa	6,78 (1H), 6,03 (1H)	7,41 (1H, т), 7,43 (1H, д)	5,23 (1H), —	6,55 (1H), —	2,90 (6H)	6,85 (1H, уш. с)	6,39 (1H, уш. с)	6,59 (1H, уш. с)	3,62 (3H)	—	$J\alpha\beta = J\beta\gamma =$ $= J\gamma\delta = 12,5$, $J\alpha'\beta' = 15,0$
VІІб	—	7,14 (1H, д), 6,90 (1H, т)	5,03 (1H), —	6,30 (1H), —	2,91 (6H)	7,20 (1H, т)	6,34 (1H, т)	6,63 (1H, т)	3,68 (3H)	2,68 (2H, м, CH_2), 2,79 (2H, м, CH_2)	$J\beta\gamma = J\gamma\delta =$ $= 12,5$, $J\beta'\text{CH}_2 = 2,5$, $J_{2,5} = J_{4,5} = 2,5$

Окончание табл. 2

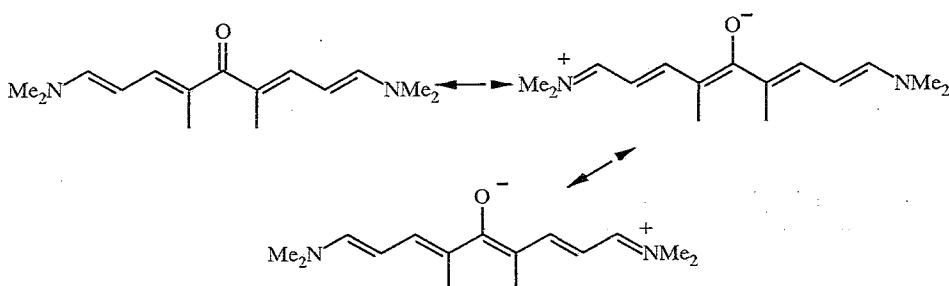
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
VIII ^b	—	7,41 (1H, д), 6,88 (1H, т)	5,10 (1H), —	6,80 (1H), —	2,92 (6H)	7,51 (1H, т)	6,35 (1H, т)	6,62 (1H, т)	3,68 (3H)	1,80 (2H, м, CH ₂), 2,51 (2H, м, CH ₂), 2,72 (2H, м, CH ₂)	$J\beta,\gamma = J\gamma,\delta =$ $=12,5,$ $J\beta,CH_2 = 2,5,$ $J_{2,5} = J_{4,5} = 2,5$
VIII ^c * ²	6,10 (1H), —	7,49 (1H, д, д), 6,88 (1H, т)	—	6,81 (1H), —	2,91 (6H)	7,39 (1H, т)	6,32 (1H, т)	6,62 (1H, т)	3,66 (3H)	1,74 (2H, м, CH ₂), 2,47 (2H, м, CH ₂), 2,62 (2H, м, CH ₂), 17,79 (1H, с, H...O)	$J\alpha,\beta = J\beta,\gamma =$ $=14,0, J\gamma,\delta =$ $=12,5,$ $J\beta',CH_2 =$ $=2,0, J_{2,5} =$ $=J_{4,5} = 2,0$
IX	—	7,31 (1H, д), 7,23 (1H, уш. с)	5,09 (1H), —	6,74 (1H), 6,60 (1H)	2,82 и 2,89 (12H)	—	—	—	—	1,74 (2H, м, CH ₂), 2,48 (4H, м, CH ₂), 2,17 (6H, с, NMe ₂), 3,40 (3H, с, OMe), 4,16 (1H, с, CH)	$J\alpha,\beta =$ $=J\alpha',\beta' = 12,5$
X* ³	—	7,15 (1H, д), 7,04 (1H, д)	4,97 (1H), 5,04 (1H)	6,81 (1H), 6,72 (1H)	2,88, 2,92 и 2,94 (18H)	—	—	—	—	2,22 (4H, м, CH ₂), 2,53 (4H, м, CH ₂), 6,79 (1H, с, 4-H), 7,00 (1H, уш. с, 2-H), 7,35 (1H, уш. с, 2'-H)	$J\beta,\gamma = J\gamma,\delta =$ $=J\beta',\gamma' =$ $=J\gamma',\delta' = 12,0$

^a Спектр соединения IVa записан в CDCl₃.^b Сигнал H^γ перекрывается остаточным сигналом CH₂Cl₂.^c Химические сдвиги протонов H^β, H^γ, H^δ, 2-H и H^{β'}, H^{γ'}, H^{δ'}, 2'-H взаимозаменямы.

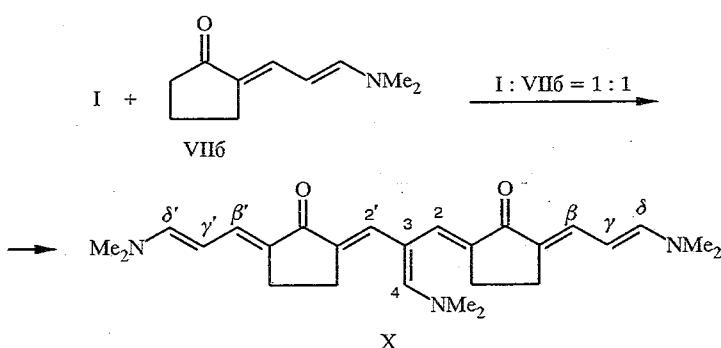
происходит, по-видимому, не в исходном бис-N,O-ацетале I, а в первоначально образующихся продуктах его конденсации с кетонами. Мы показали, что нагревание бис-N,O-ацетала I (0,5 ч, 80...120 °C) не приводит к соответствующему N-метилпирролу.

Таким образом, конденсация бис-N,O-ацетала I с кетонами представляет собой новый путь образования замещенных пирролов, в основе которого лежит взаимодействие N,O-ацетальной функции с одной из метильных групп диметиламиногруппы, приводящее к образованию связи C₍₂₎—C₍₃₎ пиррольного цикла. Это взаимодействие протекает, по-видимому, очень легко, так как даже при наличии в реакционной массе избытка исходного аминокетона N,O-ацетальная группа в промежуточном БДАК не реагирует со второй молекулой кетона, а участвует в образовании пиррольного цикла. Следует упомянуть, что ранее в работе [10] мы обнаружили в качестве побочного продукта N-метил-3-фенилпиррол, образовавшийся в результате аналогичной внутримолекулярной циклизации из N,O-ацетала α -фенил- β -диметиламиноакролеина.

Отщепление двух протонов от метильного радикала группы NMe₂ в промежуточных БДАК (например, в соединениях III, IX), происходящее при образовании N-метилпиррольного цикла, необычно и может быть объяснено специфическими свойствами БДАК, обусловленными существенным вкладом ионоидной формы в их электронную структуру [5, 11].

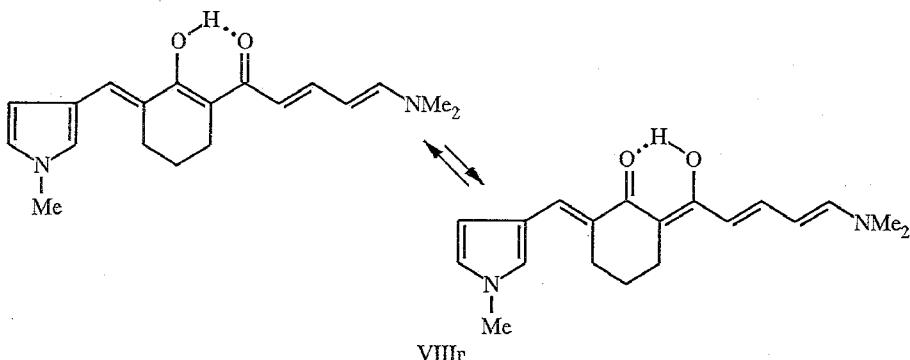


Следует отметить, что в данной работе нами обнаружен единственный случай, когда при реакции бис-N,O-ацетала I с кетоном VIIб (соотношение I : VIIб = 1 : 2) с выходом 65% был получен ранее не известный 1,15-диметиламино-5,11-диоксо-4,6-диметилен-10,12-диметилен-8-ди-метиламинометиленпентадекагексадиен-1,3,6,9,12,14 (X), строение которого подтверждено данными ПМР и УФ спектров.



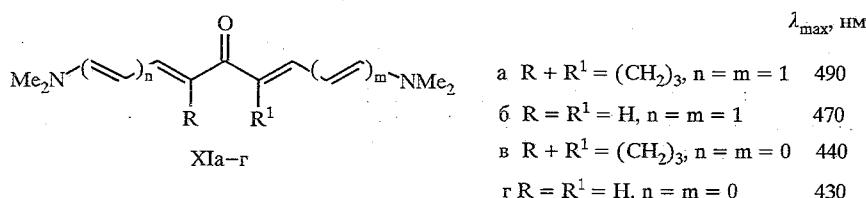
Из данных спектров ПМР (табл. 2) следует, что все синтезированные кетоны имеют *транс*-конфигурацию метиновых протонов ($^3J = 12\ldots16$ Гц); в кетонах VIIa—г и X реализуется (*S*)-*транс*-конформация ($^3J_{\beta,\gamma} = ^3J_{\beta',\gamma'} = 12,5$ Гц).

Дикетон VIII^г, также как и исходный дикетон VII^г [12], представляет собой хелат с внутримолекулярной водородной связью, что подтверждено спектром ПМР (табл. 2).



Из сравнения данных электронных спектров поглощения в различных растворителях, приведенных в табл. 1, видно, что все синтезированные полиеновые кетоны проявляют положительную сольватохромию, так как при переходе от толуола к EtOH λ_{\max} батохромно сдвигается на 21...40 нм.

Замена N-метилпиррольного цикла в синтезированных кетонах на диметиламиновинильный фрагмент приводит к существенному батохромному сдвигу λ_{\max} . Это следует из сравнения спектров поглощения кетонов IV^{a,b}, VI^{a,b} со спектрами поглощения соединений, синтезированных ранее [1, 2], содержащих вместо гетероциклических заместителей диметиламиновинильный фрагмент. Наиболее существенный сдвиг λ_{\max} в коротковолновую область на 90 и 77 нм наблюдается у симметричных кетонов IV^{a,b}, содержащих два N-метилпиррольных цикла.



Результаты изучения протонирования, алкилирования и спектрально-люминесцентных свойств синтезированных полиеновых кетонов будут представлены в следующих публикациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры регистрировались на спектрофотометре Specord UV-VIS. Спектры ПМР получены на приборе Bruker WM-250 (^1H 250 МГц), химические сдвиги приведены относительно ТМС.

Исходные кетоны синтезированы по известным методикам: Va [13], Vb [14], Vb [15], VII^{a—b} [1], VIII^г [12].

Условия реакции и характеристики соединений IV^{a—b}, VI^{a—b}, VII^{a—g}, IX и X приведены в табл. 1.

Конденсация кетонов Pa—b, Va—b, VIIa—g с бис-N,O-ацеталем I (общая методика) Выдерживают смесь бис-N,O-ацетала I и кетона II, V, VII, соблюдая соотношение реагентов, температуру и продолжительность реакции, указанные в табл. 1. Для выделения продуктов используют различные способы обработки реакционной массы, охлажденной до комнатной температуры (методики А—Г).

А. К реакционной массе, содержащей кристаллический продукт, добавляют сухой ацетон, осадок отделяют, промывают сухим ацетоном, получают соединения VIb и X.

Б. Реакционную массу растирают с абс. эфиром, выделившиеся кристаллы соединений VIIa и IX отфильтровывают и промывают абс. эфиром.

В. Реакционную массу растворяют в CH_2Cl_2 и добавляют SiO_2 L 40/100 μ (на 1 г реакционной массы — 35 мл CH_2Cl_2 и 2,5 г SiO_2). Через 24 ч SiO_2 отфильтровывают, промывают CH_2Cl_2 , фильтрат упаривают. К остатку после упаривания добавляют сухой ацетон, осадок отделяют, промывают сухим ацетоном, получают продукты IVb,в.

Г. К обработанной силикагелем реакционной массе (методика В) после упаривания CH_2Cl_2 добавляют абс. эфир, осадок отделяют и промывают абс. эфиром, получают соединения IVa, VIb,в VIIIa—г. Продукт VIIIb может быть получен также в результате обработки соединения IX по методике В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Петухов В. А., Кучеров В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — № 3. — С. 595.
2. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф. // Изв АН СССР. Сер. хим. — 1978. — № 1. — С. 116.
3. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф. // Изв АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 6. — С. 1362.
4. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Ужинов Б. М., Крашаков С. А., Богданов В. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1983. — № 9. — С. 2084.
5. Шведова Л. А., Татиков А. С., Кузьмин В. А., Красная Ж. А., Беккер А. Р. // ДАН. — 1984. — Т. 276. — С. 654.
6. Шведова Л. А., Татиков А. С., Дарманян А. П., Кузьмин В. А., Красная Ж. А. // ДАН. — 1984. — Т. 276. — С. 164.
7. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф. // Изв АН СССР. Сер. хим. — 1978. — № 2. — С. 392.
8. Фанов Ю. А., Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Словецкий В. И., Исаев Э. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 2. — С. 493.
9. Krasnaya Zh. A., Smirnova Yu. V., Krystal G. V., Bogdanov V. S. // Mendeleev Commun. — 1996. — N 1. — P. 17.
10. Красная Ж. А., Кучеров В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 5. — С. 1064.
11. Шведова Л. А., Татиков А. С., Красная Ж. А., Беккер А. Р., Кузьмин В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 1. — С. 61.
12. Красная Ж. А., Гречкина Е. В., Богданов В. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1993. — № 7. — С. 1235.
13. Benary E. // Chem. Ber. — 1930. — Bd 63. — S. 1573.
14. Красная Ж. А., Богданов В. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 10. — С. 2348.
15. Wagner R. M., Jutz Ch. // Chem. Ber. — 1971. — Bd 104. — S. 2975.