

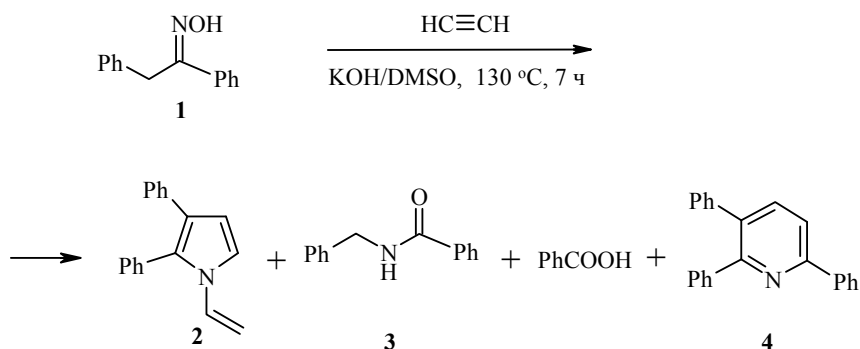
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

2,3,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИН –
НЕОБЫЧНЫЙ ПОБОЧНЫЙ ПРОДУКТ СИНТЕЗА
1-ВИНИЛ-2,3-ДИФЕНИЛПИРРОЛА ИЗ БЕНЗИЛФЕНИЛКЕТОКСИМА
И АЦЕТИЛЕНА В СИСТЕМЕ КОН–ДМСО

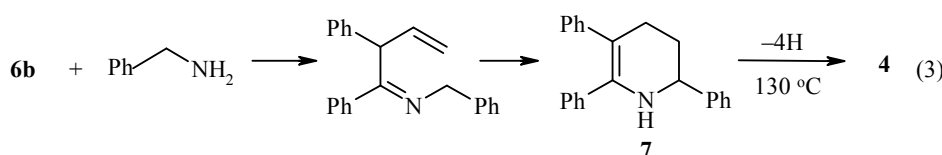
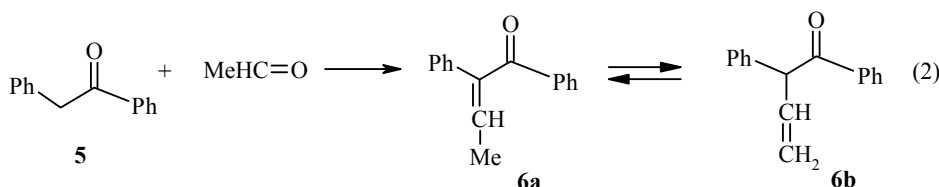
Ключевые слова: бензилфенилкетоксим, 1-винил-2,3-дифенилпиррол, 2,3,6-три-фенилпиридин.

Однореакторный синтез пирролов и N-винилпирролов из кетонов и ацетиленов (через кетоксимы) в суперосновных системах типа КОН–ДМСО (реакция Трофимова) [1–3] получает всё большее распространение, благодаря своей простоте и доступности исходных веществ. В некоторых случаях, в зависимости от условий и строения исходных соединений, наряду с пирролами в этой реакции образуются и другие продукты, иногда с приемлемыми препаративными выходами (например, пиридилпирролы [4], карболины [5]), но чаще всего в виде минорных примесей [6–10]. Выделение и идентификация этих побочных продуктов помогают лучше понять механизм главной реакции и для каждого отдельного случая более целенаправленно оптимизировать её условия.

При получении 1-винил-2,3-дифенилпиррола (**2**) из бензилфенилкетоксима (**1**) и ацетилена в системе КОН–ДМСО при атмосферном давлении мы выделили из реакционной смеси наряду с целевым продуктом **2** (выход 17%) N-бензилбензамид (**3**) (выход 12%), бензойную кислоту (55%) и минорные количества (1.5%) 2,3,6-трифенилпиридина (**4**):



Наиболее неожиданным побочным продуктом реакции в данном случае является пиридин **4**. Его образование может быть объяснено следующими превращениями:



Бензилфенилкетон (**5**) – обычный продукт частичного деоксимирования оксимов в условиях синтеза пирролов [11] – конденсируется с ацетальдегидом (гидратация ацетилена в суперосновных средах [12], уравнение (1)), и образующаяся равновесная смесь олефиновых кетонов **6a,b** (уравнение (2)) в форме **6b** реагирует с бензиламином, давая 2,3,6-трифенилтетрагидропиридин **7**. Последний ароматизируется (окислительная дегидрогенизация под действием ДМСО и высокой температуры) в пиридин **4** (уравнение (3)).

Бензиламин является ожидаемым продуктом щелочного гидролиза N-бензилбензамида (**3**), что подтверждается наличием в реакционной среде бензойной кислоты (уравнение (4)). Эта схема подтверждена выделением пиридина **4** из продуктов реакции кетона **5** с ацетиленом и бензиламином (130 °С, 7 ч).

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker ISF-25 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 (400, 100 и 40 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Масс-спектр электронной ионизации (70 эВ) получен на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A.

2,3,6-Трифенилпиридин (4). А. Смесь 5.50 г (26 ммоль) бензилфенилкетоксима (**1**) и 1.46 г (26 ммоль) KOH в ДМСО (20 мл) нагревают (130 °С, 7 ч), пропускают ацетилен со скоростью 40–45 мл/мин. Реакционную смесь охлаждают, разбавляют водой (60 мл) и экстрагируют диэтиловым эфиром (5 × 30 мл). Эфирные экстракты, промытые водой, сушат поташом. Остаток после удаления эфира фракционируют на колонке с Al₂O₃ (элюент гексан, затем гексан–диэтиловый эфир, 5:1). Выделяют 1.08 г (17%) 1-винил-2,3-дифенилпиррола (**2**), т. пл. 109–110 °С

(т. пл. 109–110 °С [13]), 0.65 г (12%) N-бензилбензамида (**3**), т. пл. 105–106 °С [т. пл. 104–106 °С (Aldrich, 2007–2008, р. 291)] и 0.12 г (1.5%) 2,3,6-трифенилпиридина

(4). Водный слой подкисляют разбавленной (1:3) HCl до pH ~2–3 и экстрагируют диэтиловым эфиром (3 × 30 мл). Эфирные экстракты, промывают водой, сушат Na₂SO₄. После удаления эфира получают 1.74 г (55%) бензойной кислоты (мелкие кристаллы), т. пл. 120–121 °С (вода) [т. пл. 121–125 °С (Aldrich, 2009–2010, p. 237)]. Спектральные характеристики идентичны известным данным [14].

2,3,6-Трифенилпиридин (4). Белые кристаллы, т. пл. 98–100 °С (гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3055, 3028, 1955, 1894, 1810, 1572, 1521, 1429, 1396, 1369, 835, 762, 745, 694, 629, 581. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 8.15 (2H, м, *o*-H, 6-Ph); 7.77 (2H, с, H-4,5); 7.48 (4H, м, *o*-H, 2-Ph; *m*-H, 6-Ph); 7.41 (1H, м, *p*-H, 6-Ph); 7.30 (2H, м, *o*-H, 3-Ph); 7.28 (2H, м, *m*-H, 3-Ph); 7.25 (1H, м, *p*-H, 3-Ph); 7.24 (2H, м, *m*-H, 2-Ph); 7.20 (1H, м, *p*-H, 2-Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 156.7 (C-2); 155.8 (C-6); 140.5 (*i*-C, 3-Ph); 140.1 (*i*-C, 2-Ph); 139.4 (C-4); 139.2 (*i*-C, 6-Ph); 134.5 (C-3); 130.3 (*o*-C, 3-Ph); 129.7 (*o*-C, 2-Ph); 129.0 (*p*-C, 2-Ph; *p*-C, 6-Ph); 128.8 (*m*-C, 6-Ph); 128.4 (*m*-C, 2-Ph); 127.9 (*m*-C, *p*-C, 3-Ph); 127.1 (*o*-C, 6-Ph); 118.6 (C-5). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -70.9. Масс-спектр, *m/z*: 307 [M]⁺. Найдено, %: C 89.79; H 5.65; N 4.48. C₂₃H₁₇N. Вычислено, %: C 89.87; H 5.57; N 4.56. M 307.

Б. Смесь 1.39 г (13 ммоль) бензиламина, 2.55 г (13 ммоль) бензилфенилкетона (5) и 0.73 г (13 ммоль) KOH в 10 мл ДМСО нагревают (130 °С, 7 ч), пропуская ацетилен со скоростью 35–40 мл/мин. Реакционную смесь охлаждают, разбавляют 30 мл воды и экстрагируют диэтиловым эфиром (5 × 30 мл). Эфирные вытяжки промывают водой, сушат поташом. Остаток после удаления эфира фракционируют на колонке с Al₂O₃ (элюент гексан, затем гексан–диэтиловый эфир, 5:1). Выделяют 0.53 г исходного кетона 5 (конверсия 79%) и 0.16 г (4%) 2,3,6-трифенилпиридина (4). Водный слой подкисляют разбавленной (1:3) HCl до pH ~2–3 и экстрагируют диэтиловым эфиром (5 × 30 мл). Эфирные экстракты, промытые водой, сушат Na₂SO₄. После удаления эфира получают 0.98 г (62%) бензойной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущих научных школ Президентом Российской Федерации (Грант НШ 3230-2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Bellina, R. Rossi, *Tetrahedron*, **62**, 7213 (2006).
2. *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, Z. Rappoport, J. F. Liebman (Eds.), Wiley, Chichester, 2008, p. 241.
3. Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Pt. 3, Wiley, London, 2009, p. 2793.
4. A. M. Vasil'tsov, A. B. Zaitsev, E. Yu. Schmidt, A. I. Mikhaleva, A. V. Afonin, *Mendeleev Commun.*, **11**, 74 (2001).
5. B. A. Trofimov, E. Yu. Schmidt, A. I. Mikhaleva, N. V. Zorina, I. A. Ushakov, A. V. Afonin, A. M. Vasil'tsov, *Mendeleev Commun.*, **17**, 40 (2007).
6. С. Е. Коростова, С. Г. Шевченко, *XTC*, 1695 (1990). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **26**, 1411 (1990)].
7. С. Е. Коростова, С. Г. Шевченко, Л. Н. Собенина, М. В. Сигалов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2659 (1990).
8. С. Е. Коростова, С. Г. Шевченко, *ЖОрХ*, **27**, 2020 (1991).
9. А. Б. Зайцев, Е. Ю. Шмидт, А. М. Васильцов, А. И. Михалева, О. В. Петрова, А. В. Афонин, Н. В. Зорина, *XTC*, 39 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 34 (2006)].
10. Е. Ю. Шмидт, Н. В. Зорина, И. А. Ушаков, Е. В. Скитальцева, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, *XTC*, 1089 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 868 (2009)].

11. А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, *Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов*, под ред. В. Г. Карцева, IBS Press, Москва, т. 1, 349 (2003).
12. В. А. Трофимов, *Curr. Org. Chem.*, **6**, 1121 (2002).
13. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилтирролы*, Наука, Новосибирск, 1984, с. 43.
14. *The Sadtler Standard Spectra: NMR Chemical Shift Index*, vol. 1, No. 57, Sadtler research laboratories Inc., Philadelphia, 1972, p. 3.

**О. В. Петрова, И. А. Ушаков, Л. Н. Собенина,
А. И. Михалева, Б. А. Трофимов***

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru*

Поступило 05.05.2010

