

С. В. Чепышев*, Ю. Н. Чепышева, А. Б. Рябицкий^а, А. В. Просяник

3-АМИНОПИРРОЛ-2,5-ДИОНЫ

3*. СИНТЕЗ ТРИМЕТИЛИМИДА БЕНЗОЛГЕКСАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,1'-ДИМЕТИЛ-4-МЕТИЛАМИНО[3,3']БИПИРРОЛИЛ-2,5,2',5'-ТЕТРАОНА РЕАКЦИЕЙ 1-МЕТИЛ-3-МЕТИЛАМИНОПИРРОЛ-2,5-ДИОНА С ХЛОРОВОДОРОДОМ

1-Метил-3-метиламинопиррол-2,5-дион под действием хлороводорода в водном метаноле образует триметилимид бензолгексакарбонической кислоты, в абсолютном метаноле – 1,1'-диметил-4-метиламино[3,3']бипирролил-2,5,2',5'-тетраон.

Ключевые слова: 3,3'-бипирролил-2,5,2',5'-тетраон, пиррол-2,5-дион, триметилимид бензолгексакарбонической кислоты.

Ранее мы показали [1, 2], что реакция 1-алкил-3-алкиламинопиррол-2,5-дионов с гидрохлоридами или 4-толуолсульфонатами первичных арил-аминов с рКа от 5.63 (4-аминофенол) до 1.00 (4-нитроанилин) [3] в метаноле приводит к соответствующим 1-алкил-3-ариламинопиррол-2,5-дионам.

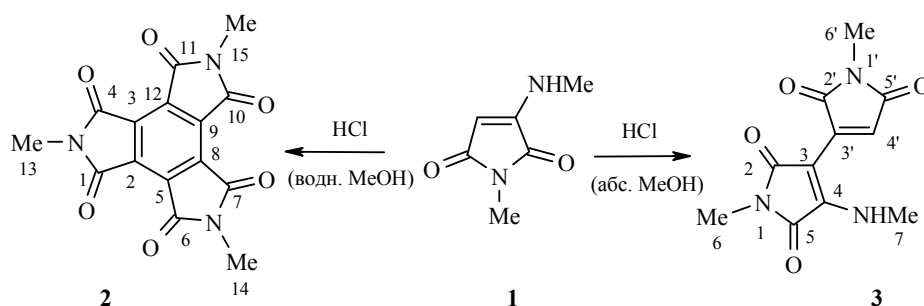
Продолжая исследования, мы обнаружили, что при взаимодействии 1-метил-3-метиламинопиррол-2,5-диона **1** с более слабыми основаниями – 2-нитроанилином, 2-бром-4-нитроанилином и 2,4-динитроанилином (рКа –0.25, –1.18 (расчетное значение) и –4.27 [3]) в присутствии соляной кислоты (мольное соотношение реагентов 1:1.2:1, кипячение в течение 5 мин) ожидаемые 1-метил-3-ариламинопиррол-2,5-дионы не образуются; реакция приводит лишь с ~50% выходом к триметилимиду бензолгексакарбонической кислоты **2**, полученному ранее в реакции метосульфата N-метил-5-метилизоксазолия с оксалатом калия в воде [4, 5]. В аналогичных условиях в реакции малеимида **1** с 4-нитроанилином образуется смесь 1-метил-3-(4-нитрофениламино)пиррол-2,5-диона с триметилимидом **2** в соотношении ~7:1 (по интегральной интенсивности сигналов групп MeN при 2.92 и 3.11 м. д. в спектре ЯМР ¹H, 300 МГц, ДМСО-d₆), а с N,N-диметиланилином – лишь триметилимид **2** (выход 52.4%), а не предполагаемый 1-метил-3-(4-N,N-диметиламинофенил)пиррол-2,5-дион.

Повторное исследование взаимодействия соединения **1** с анилином (рКа 4.60 [3]) в присутствии соляной кислоты (мольное соотношение реагентов 1:1:1, метанол, кипячение в течение 1 ч) показало, что наряду с основным продуктом реакции – 1-метил-3-фениламинопиррол-2,5-дионом образуется триметилимид **2** с выходом до 5%. Использование 15–20% избытка анилина или проведение реакции в абсолютном метаноле с гидрохлоридом анилина исключают образование триметилимида **2**.

* Сообщение 2 см. [1].

Напротив, в реакции пиррол-2,5-диона **1** с соляной кислотой в водном метаноле с высоким выходом образуется триметилимид **2**, а с сухим хлороводородом в абсолютном метаноле – 1,1'-диметил-4-метиламино-[3,3']бипирролил-2,5,2',5'-тетраон (**3**), который с выходом 38% получается также при использовании концентрированной (10.75 н.) HCl (мольное соотношение реагентов 1:1, метанол, кипячение в течение 5 мин). Производные 4-амино[3,3']бипирролил-2,5,2',5'-тетраона ранее были получены алкилированием 3-аминопроизводных пиррол-2,5-диона 1-фенил-3-(4-метилфенил)-4-хлорпиррол-2,5-дионом в присутствии гидрида натрия в ТГФ [6], а также действием сильных кислот (HCl, HClO₄) на 2-алкиламино-N-(4-метилфенил)малеимиды [7].

Следует отметить, что аналогичная реакция "димеризации" с образованием 4-гидрокси-1,5,1',2'-тетрагидро[3,3']бипирролил-2,5'-дионов наблюдается для производных пирролидин-2,4-дионов при кипячении в водной среде без кислоты или в ее присутствии [8–12].



В спектре ЯМР ¹³C триметилимида **2** наблюдаются сигналы атомов углерода бензольного ядра (132.57) и группы C=O (162.84 м. д.), а в ИК спектре – полосы поглощения карбонильной группы при 1785 и 1735 см⁻¹, что согласуется с данными для триалкилимидов бензолгексакарбоновой кислоты [13]. В спектре ЯМР ¹H соединения **3** присутствуют синглет винильного протона (7.11) и уширенный синглет группы NH (10.15 м. д.), а в ИК спектре – валентные колебания связи N–H (3350–2900) и C=C (1645), асимметричные (1745) и симметричные (1705 см⁻¹) валентные колебания карбонильных групп, что соответствует данным авторов [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц), спектры ЯМР ¹H и ¹³C – на спектрометре Varian Gemini-2000 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹³C проводили с помощью программы ACD/CNMR DB [3]. ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в таблетках KBr. ВЭЖХ-масс-спектры получены на приборе Agilent 1100\DAD\MSD VL G1965a, масс-спектры – на приборе Varian 1200L. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществлялся хроматографически на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ–метанол, 10:1, проявление в УФ свете и/или в парах иода.

1-Метил-3-метиламинопиррол-2,5-дион (**1**) получали по методике [14]. Метанол для абсолютизации перегоняли над СаН₂.

1-Метил-3-метиламинопиррол-2,5-дион (1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3365 (NH), 3125, 3040, 2960, 1745 (CO)_{as}, 1705 (CO)_s, 1645 (C=C), 1520, 1455, 1430, 1395, 1255, 1165, 1140, 1100, 995, 810, 765.

Триметилимид бензолгексакарбоновой кислоты (2). К раствору 2.01 г (14.3 ммоль) пиррол-2,5-диона **1** в 24 мл 80% водного метанола добавляют 2.4 мл 5.95 н. HCl, кипятят 5 мин, охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом, высушивают. Получают 1.22 г (78.3%) триметилимида **2**. После кристаллизации из уксусной кислоты получают 0.67 г (43%) [из смеси ацетонитрил-бензол – 0.49 г (31.4%)] соединения **2**, т. пл. >350 °С (сублимируется при ~400 °С [4]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1785, 1735 (C=O), 1655 (C=C), 1445, 1380, 1275, 1135, 1045, 960, 775, 735, 620 (1745, 1709, 1681, 1653, 1567 [5]). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 3.13 (9H, с, 3CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 24.55 (C-13,14,15); 32.57 (C-2,3,5,8,9,12); 162.84 (C-1,4,6,7,10,11). ВЭЖХ-масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %), площадь пика, %: 327.2 [M]⁺ (19), 100. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 [M]⁺ (100), 328 [M+1]⁺ (12.1), 270 (99.6), 187 (19.3), 185 (16.2), 101 (26.4), 100 (29.0), 71 (13.6). Найдено, %: С 54.94; Н 2.63; N 12.90. С₁₅Н₉Н₃О₆. Вычислено, %: С 55.05; Н 2.77; N 12.84.

1,1'-Диметил-4-метиламино[3,3']бипирролил-2,5,2',5'-тетраон (3). К раствору 2.50 г (17.9 ммоль) малеимида **1** в 38 мл абс. MeOH добавляют 3.7 мл 4.78 н. раствора сухого HCl в абс. MeOH, оставляют на 18 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают абс. MeOH, высушивают. Получают 2.10 г (94.8 %) соединения **3**, т. пл. 166–168 °С (порция А). Фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток растирают с небольшим количеством метанола, осадок отфильтровывают, промывают метанолом, высушивают. Получают дополнительно 40 мг (1.8 %) соединения **3**, т. пл. 170–174 °С (порция Б). Порции А и Б объединяют и перекристаллизовывают дважды из 2-пропанола. Получают 1.45 г (65.3 %) соединения **3**, т. пл. 172–173 °С. ИК спектр (3% раствор в хлороформе, диаметр кюветы 0.24 мм), ν , см⁻¹: 3350–2900 (широкая полоса, NH), 2960, 1745 (C=O)_{as}, 1705 (C=O)_s, 1695, 1645 (C=C), 1570, 1450, 1410, 1395, 1330, 1300, 1270, 1210, 1180, 1125, 1085, 1020, 1005, 855, 810. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 3.04 (3H, с, NCH₃); 3.05 (3H, с, NCH₃); 3.51 (3H, д, ³J = 5.6, NHCH₃); 7.11 (1H, с, CH); 10.15 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 23.59 (C-6'); 23.61 (C-6); 31.89 (C-7); 116.56 (C-3), 138.05 (C-3',4'); 146.68 (C-4); 164.71 (C-2'); 169.18 (C-5); 170.82 (C-5'); 173.62 (C-2). ВЭЖХ-масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %), площадь пика, %: 248.1 [M-H]⁺ (80), 234.2 [M-Me]⁺ (50), 100. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 249 [M]⁺ (100), 250 [M+1]⁺ (12.9), 164 (37.7), 163 (19.8), 162 (34.1), 106 (19.1), 79 (58.0), 78 (16.2), 64 (15.5). Найдено, %: С 52.85; Н 4.37; N 16.92. С₁₁Н₁₁Н₃О₄. Вычислено, %: С 53.01; Н 4.45; N 16.86.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Чепышев, Ю. Н. Чепышева, А. Б. Рябицкий, А. В. Просяник, *XTC*, 668 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 529 (2008)].
2. С. В. Чепышев, Ю. Н. Мазуркевич, О. С. Лебедь, А. В. Просяник, *XTC*, 1001 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 844 (2007)].
3. ACD/Labs (Version: ACD/Labs 6.00); www.acdlabs.com.
4. O. Mumm, C. Bergell, *Ber.*, **45**, 3149 (1912).
5. R. B. Woodward, R. A. Olofson, *Tetrahedron, Suppl.* **7**, 415 (1966).
6. M. Augustin, M. Köhler, *J. Prakt. Chem.*, **326**, 401 (1984).

7. M. Augustin, P. Jeschke, *Z. Chem.*, **27**, 257 (1987).
8. T. P. C. Mulholland, R. Foster, D. B. Haydock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2121 (1972).
9. V. J. Lee, A. R. Branfman, T. R. Herrin, K. L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4225 (1978).
10. J. W. Elling, L. A. Gramens, J. L. Parry, H. L. Sherman, K. Braat, H. W. Pinnick, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1871 (1984).
11. V. A. Zubkov, I. S. Gritsenko, S. G. Taran, O. V. Kiz, in: *Book of Abstracts of International Conference on Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles*, Kharkiv, Ukraine, Oct. 2–7, 2006, p. 146.
12. В. А. Зубков, О. В. Кизь, С. Г. Таран, И. С. Гриценко, *Журн. орг. фарм. хим.*, **5**, вып. 4(20), 10 (2007).
13. K. G. Rose, D. A. Jaber, C. A. Gondo, D. G. Hamilton, *J. Org. Chem.*, **73**, 3950 (2008).
14. С. В. Чепышев, И. В. Черный, К. В. Янова, А. В. Просяник, *Укр. хим. журн.*, **73**, № 6, 122 (2007).

Украинский государственный
химико-технологический университет,
Днепропетровск 49005, Украина
e-mail: schepyshev@gmail.com

Поступило 06.11.2007

^aИнститут органической химии
НАН Украины, Киев 03660, Украина
e-mail: spectra@lifechemicals.com
