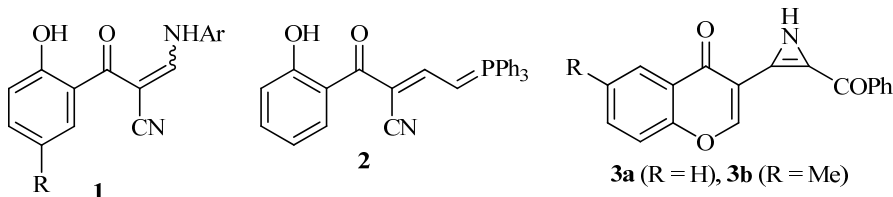


## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ЦИАНОХРОМОНОВ С ФЕНАЦИЛИДОМ ПИРИДИНИЯ

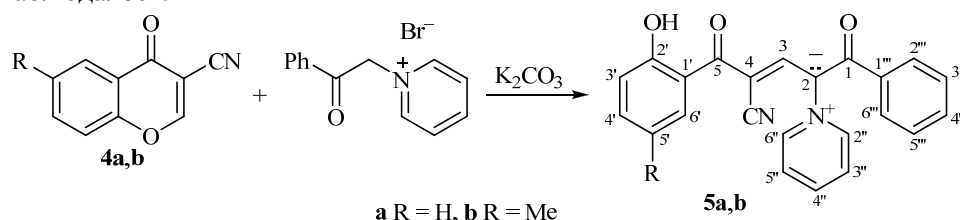
**Ключевые слова:** бетаины, фенацилид пиридиния, 3-цианохромоны, нуклеофильное 1,4-присоединение.

Известно, что взаимодействие 3-цианохромонов с *N*- и *C*-нуклеофилами начинается с атаки атома С-2 с последующим раскрытием  $\gamma$ -пиронового кольца и рециклизацией по группам С=О или С $\equiv$ N [1–3]. Нуклеофильное 1,2-присоединение по цианогруппе обычно не реализуется [1], а реакции с ароматическими аминами [4] и метилентрифенилфосфораном (Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>) [5] останавливаются на стадии открытых продуктов **1** и **2**. Поскольку результаты работ, в которых допускалась возможность присоединения нуклеофилов по цианогруппе, в дальнейшем не подтвердились [1], имеющиеся в литературе данные по синтезу азиринов **3a,b** из соответствующих 3-цианохромонов **4a,b** и фенацилида пиридиния [6] представлялись сомнительными и требовали проверки.



Мы нашли, что 3-цианохромон **4a** и 6-метил-3-цианохромон **4b** реагируют с бромидом фенацилпиридиния в присутствии 1–2 экв. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при кипячении в ацетоне в течение 8 ч аналогично фосфорному илиду Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>, то есть путём присоединения по Михаэлю образующегося *in situ* фенацилида пиридиния с последующим раскрытием пиронового кольца. При этом с выходами 72–77% образуются высокостабилизированные илиды **5a,b**, строение которых подтверждено данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии. Кипя-

чение соединения **5a** в ледяной уксусной кислоте в течение 2 ч даёт исходный 3-цианохромон **4a**. В условиях, описанных для получения азиринов **3a,b** (4 экв.  $K_2CO_3$ ) [6], была выделена лишь трудноидентифицируемая смесь. Продукты присоединения по CN-группе, азирины **3a,b**, обнаружить не удалось, несмотря на варьирование условий; 1,3-диполярное циклоприсоединение по двойной связи пиринового кольца, ведущее к индолизинам [7], также не наблюдалось.



Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  сделано на основании анализа результатов 2D экспериментов  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC, HMBC и  $^1H$ - $^1H$  COSY на примере образца **5a**. Наиболее информативные кросс-пики спектра 2D HMBC в  $DMCO-d_6$ : H-6'/C-5, H-3'/C-5, H-3/C-5, H-3/C-4, H-3/CN. Синглет протона H-3 наблюдается при 7.85 м. д., а уширенный сигнал фенольного протона – в области 9.80–10.80 м. д. Сильнопольный дублет протона H-6' ( $\delta$  7.23 м. д.) указывает на отсутствие внутримолекулярной водородной связи в салицилоильном фрагменте, в результате чего это фенильное кольцо выходит из плоскости молекулы [4]. В ИК спектрах бетаинов **5a,b** присутствуют полосы поглощения  $C\equiv N$ -группы при 2172–2183  $cm^{-1}$  и двух  $C=O$ -групп в области 1608–1580  $cm^{-1}$ , что свидетельствует об интенсивной делокализации отрицательного заряда (для сравнения: 1661  $cm^{-1}$  в хромоне **4a** и 1614  $cm^{-1}$  в илиде **2** [5]).

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (кристалл ZnSe). Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  записаны на спектрометре Bruker Avance II (400 и 100 МГц соответственно) в  $DMCO-d_6$ , внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PE 2400. Температуры плавления определены на приборе FP 62.

**5-(2-Гидроксифенил)-1,5-диоксо-2-(пиридиний-1-ил)-1-фенил-4-цианопент-3-ен-2-ид (5a)**. Смесь 300 мг (1.75 ммоль) 3-цианохромона **4a**, 490 мг (1.76 ммоль) бромид фенацилпиридиния и 490 мг (3.50 ммоль) безводного  $K_2CO_3$  в 100 мл сухого ацетона кипятили в течение 8 ч. Выпавший оранжевый осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, водой и высушивают. Выход 480 мг (72%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 215–216 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2172, 1608, 1581, 1564, 1512, 1481. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.72 (1H, т,  $J = 7.5$ , H-5'); 6.80 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-3'); 7.16 (1H, т, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.5$ , H-4'); 7.23 (1H, д,  $J = 7.5$ , H-6'); 7.42–7.57 (3H, м, H-3'', 4'', 5''); 7.58–7.62 (2H, м, H-2'', 6''); 7.85 (1H, с, H-3); 8.23 (2H, т,  $J = 7.2$ , H-3'', 5''); 8.69 (1H, т,  $J = 8.0$ , H-4''); 9.05 (2H, д,  $J = 5.3$ , H-2'', 6''); 9.80–10.80 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 116.4 (C-3'); 118.3 (C-5'); 119.0 (CN); 121.1 (C-2); 123.0 (C-4); 125.8 (C-1'); 127.8 (C-3'', 5''); 128.2 (C-2'', 6''); 128.3 (C-3'', 5''); 128.5 (C-6'); 130.5 (C-4''); 131.1 (C-4'); 138.5 (C-1''); 144.0 (C-3); 146.2 (C-4''); 149.1 (C-2'', 6''); 155.8 (C-2'); 185.8 (C-1); 189.4 (C-5). Найдено, %: C 72.82; H 4.34; N 7.34.  $C_{23}H_{16}N_2O_3 \cdot 0.5H_2O$ . Вычислено, %: C 73.20; H 4.54; N 7.42.

**5-(2-Гидрокси-5-метилфенил)-1,5-диоксо-1-фенил-2-(пиридиний-1-ил)-4-цианопент-3-ен-2-ид (5b)** получен аналогично соединению **5a**. Выход 0.88 г (77%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 209–211 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2183, 1605, 1580, 1564, 1514, 1494, 1473. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.17 (3H, с,  $CH_3$ ); 6.66 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-3'); 6.99 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-4'); 7.30 (1H, с, H-6'); 7.43–7.53 (3H, м,

H-3",4",5"); 7.62 (2H, д,  $J = 6.5$ , H-2",6"); 7.99 (1H, с, H-3); 8.23 (2H, т,  $J = 6.7$ , H-3",5"); 8.68 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-4"); 8.97 (2H, д,  $J = 5.3$ , H-2",6"); 10.65 (1H, уш. с, OH).  
Найдено, %: С 73.90; Н 4.55; N 7.12.  $C_{24}H_{18}N_2O_3 \cdot 0.5H_2O$ . Вычислено, %: С 73.64; Н 4.89; N 7.16.

*Исследование проведено при финансовой поддержке молодых учёных УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Я. Сосновских, В. С. Мошкин, *XГС*, 144 (2012) [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 139 (2012).]
2. P. Langer, *Synlett*, 1016 (2007).
3. T. Zarganes-Tzitzikas, M. A. Terzidis, J. Stephanidou-Stephanatou, C. A. Tsoleridis, G. E. Kostakis, *J. Org. Chem.*, **76**, 9008 (2011).
4. В. Я. Сосновских, В. С. Мошкин, М. И. Кодесс, *Изв. АН, Сер. хим.*, 602 (2010). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **59**, 615 (2010).]
5. C. D. Gabbutt, V. M. Heron, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **166**, 99 (2000).
6. C. K. Ghosh, S. Sahana, *Indian J. Chem.*, **35B**, 203 (1996).
7. I. Yokoe, S. Matsumoto, Y. Shirataki, M. Komatsu, *Heterocycles*, **23**, 1395 (1985).

**М. Ю. Корнев, В. С. Мошкин, О. С. Ельцов, В. Я. Сосновских\***

Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
пр. Ленина, 51, Екатеринбург 620000, Россия  
e-mail: vyacheslav.sosnovskikh@usu.ru

Поступило 18.09.2012