

УДК 547.642+546.47+547.718+547.388

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕ-  
ФОРМАТСКОГО С N-(3-ФЕНИЛАЛЛИЛИДЕН)АРИЛАМИНАМИ****Н.Ф. Кириллов, В.С. Мелехин, М.И. Вахрин**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15

E-mail: [kirillov@psu.ru](mailto:kirillov@psu.ru)

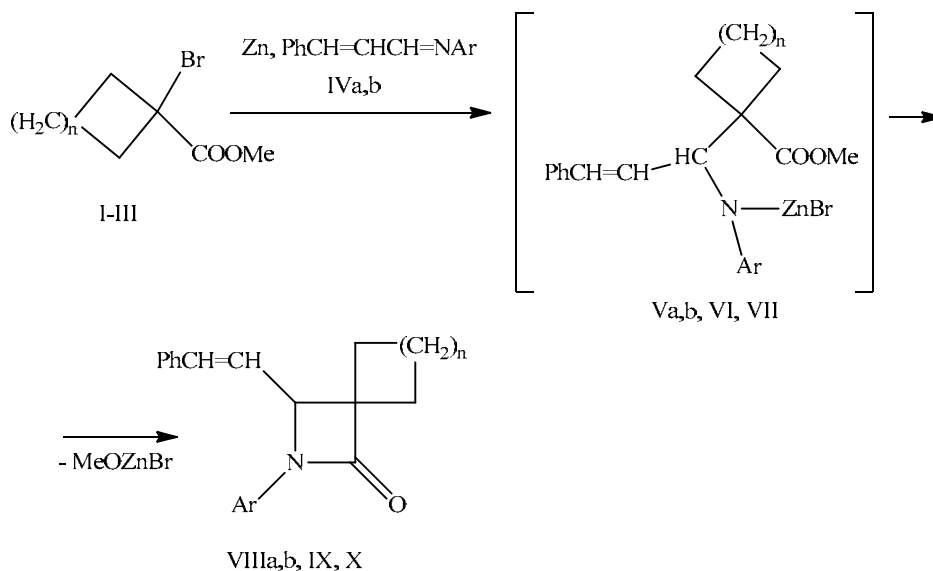
*Рассматривается взаимодействие алициклических реактивов Реформатского с N-(3-фенилаллилиден)ариламинами с образованием 2-арил-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.3]гептан-1-онов, 2-(4-бромфенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-она и 2-(4-бромфенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.6]декан-1-она.*

**Ключевые слова:** основания Шиффа; спироазетидиноны; реактивы Реформатского

Основания Шиффа взаимодействуют с алициклическими реактивами Реформатского с образованием спироазетидинов [1-2].  $\alpha,\beta$ -Непредельные азометины присоединяют реактивы Реформатского как в положение 1-2, так и в положение 1-4, причем состав продуктов реакции зависит от природы заместителей и условий проведения реакции. Продукты 1,2-присоединения циклизуются в  $\beta$ -лактамы, а продукты 1,4-присоединения – в непредельные  $\delta$ -лактамы [3-4].

Наши исследования показали, что при взаимодействии реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклобутан- (I), 1-бромциклогексан- (II), 1-бромциклогептан-

(III) карбоновых кислот и цинка, с N-(3-фенилаллилиден) ариламинами (IVa,б) образуются продукты 1,2-присоединения (Va, б, VI, VII), которые циклизуются в соответствующие спироазетидин-2-оны, содержащие в положении 4 гетероцикла 2-фенилэтенильный фрагмент: 2-арил-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.3]гептан-1-оны (VIIIa,б), 2-(4-бромфенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (IX), 2-(4-бромфенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.6]декан-1-он (X).



I, V, VIII:  $n = 1$ ; II, VI, IX:  $n = 3$ ; III, VII, X:  $n = 4$ . IV, V, VIII: Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а), Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); VI, VII, IX, X: Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Продукты 1,4-присоединения, непредельные  $\delta$ -лактамы, не обнаружены.

В ИК спектрах соединений (Va, б, VI, VII) присутствуют характеристические полосы поглощения карбонил амидных фрагментов в области 1725–1755 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H этих соединений имеются дублеты метиновых протонов азетидино-вых циклов в области 4,30–4,41 м. д., двойные дублеты в области 6,11–6,26 м. д. и дублеты в области 6,73–6,80 м. д. протонов, принадлежащих углеродам при двойных связях.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений (VIIIa, б, IX, X) сняты на спектрофотометре SPECORD 75IR в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны для растворов этих соединений в CDCl<sub>3</sub> на спектрометре MERCURY-300 (300 МГц), внутренний стандарт – TMS.

К смеси 2,0 г измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества сулемы, 20 мл безводного толуола и 2 мл ГМФТА добавляли по каплям при перемешивании смесь 0,02 моль метилового эфира 1-бромциклоалканкарбоновой кислоты и 0,015 моль соответствующего N-(3-фенилаллилиден)ариламина в

10 мл безводного толуола. Затем реакционную смесь кипятили 3 ч, охлаждали, декантировали, гидролизовали 5%-ным раствором уксусной кислоты, органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали толуолом. После сушки органической фазы безводным сульфатом натрия толуол отгоняли и продукты дважды перекристаллизовывали из этанола.

**2-(4-Бромфенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.3]гептан-1-он (VIIIa).** Выход 2.49 г (45%), т. пл. 125 – 126°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1750 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.57 – 2.65 м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 4.41 д (1H, CHN,  $J$  8.6 Гц), 6,11 дд (1H, C–CH=C,  $J$  8,6 Гц,  $J$  16,0 Гц), 6,80 д (1H, C=CH–Ph,  $J$  16,0 Гц), 7,25–7,45 м (9H, Ph, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: С 65.39; Н 5.01; Br 21.77; N 3.94. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>BrNO. Вычислено, %: С 65.23; Н 4.93; Br 21.70; N 3.80.

**2-(4-Метоксифенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.3]гептан-1-он (VIIIб).** Выход 2.06 г (43%), т. пл. 98 – 99°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1730 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1,62–2,62 м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3.74 с (3H, MeO), 4.40 д (1H, CHN,  $J$  8.4 Гц), 6,15 дд (1H, C–

CH=C,  $J$  8,4 Гц,  $J$  15,8 Гц), 6,80 д (1H, C=CH-Ph,  $J$  15,8 Гц), 6,77–7,42 м (9H, Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: C 79.12; H 6.57; N 4.50. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 78.97; H 6.63; N 4.39.

**2-(4-Бромфенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-он (IX).** Выход 2.85 г (48%), т. пл. 110 – 111°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1755 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1,20–2,00 м [10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 4,34 д (1H, CHN,  $J$  8.4 Гц), 6,23 дд (1H, C-CH=C,  $J$  8,4 Гц,  $J$  15,9 Гц), 6,73 д (1H, C=CH-Ph,  $J$  15,9 Гц), 7,25–7,40 м (9H, Ph, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: C 66.85; H 5.64; Br 20.28; N 3.71. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>BrNO. Вычислено, %: C 66.67; H 5.60; Br 20.16; N 3.53.

**2-(4-Бромфенил)-3-(2-фенилэтенил)-2-азаспиро[3.6]декан-1-он (X).** Выход 3.08 г (50%), т. пл. 133 – 134°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1,24–2,15 м [12H, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], 4,30 д (1H, CHN,  $J$  8.6 Гц), 6,26 дд (1H, C-CH=C,  $J$  8,6 Гц,  $J$  16,0 Гц), 6,73 д (1H, C=CH-Ph,  $J$  16,0 Гц), 7,25–7,41 м (9H, Ph, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: C 67.48; H 5.83; Br 19.58; N 3.53. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>BrNO. Вычислено, %: C 67.32; H 5.90; Br 19.47; N 3.41.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 1.12.11).

#### Список литературы

1. Кириллов Н.Ф., Щетин В.В. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалкан-карбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 629 – 631.
2. Щетин В.В., Мелехин В.С., Кириллов Н.Ф. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклобутан- и 1-бромциклопентан-карбоновых кислот и цинка, с основаниями Шиффа // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 11. С. 1637-1639.
3. Moreau J.-L., Gaudemar M. Condensation du reactif de Reformatsky issu de l'  $\alpha$ -bromoiso-butirate d'ethyle avec quelques cinnamilideneamines // C. r. Acad. sci. 1985. Vol. 300. P. 399–401.
4. Cossio F.P., Odriosola J.M., Palomo C. The  $\alpha$ -bromoesterimine condensation promoted by zinc-trimethylchlorosilane: a stereospecific short formal synthesis of (–)-carbapenem antibiotics and related compounds // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. № 2. P. 74–76.

## REACTION OF ALICYCLIC REFORMATSKY REAGENTS WITH N-(3-PHENYLALLYLIDEN)ARYLAMINES

**N.F. Kirillov, V.S. Melekhin, M.I. Vakhrin**

Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, 614990

E-mail: kirillov@psu.ru

Alicyclic Reformatsky reagents react with N-(3-phenylallyliden)arylamines to give 2-aryl-3-(2-phenylethenyl)-2-azaspiro[3.3]heptan-1-ones, 2-(4-bromophenyl)-3-(2-phenylethenyl)-2-azaspiro[3.5]nonan-1-one and 2-(4-bromophenyl)-3-(2-phenylethenyl)-2-azaspiro[3.6]decan-1-one.

**Key words:** Schiff's bases; spiroazetidinones; Reformatsky reagents

