

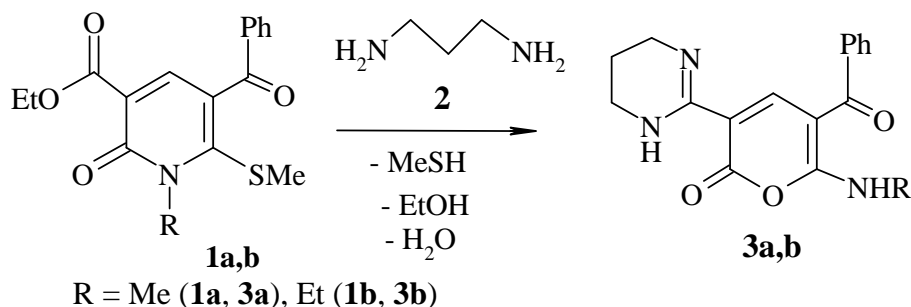
НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ 5-БЕНЗОИЛ-6-МЕТИЛТИО-3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-1-R-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-2-ОНОВ С 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОМ

В.Н.Брицун, Е.И. Майборода^a, М.О.Лозинский

Ключевые слова: рециклизация, 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-оны, 1,3-диаминопропан, 5-бензоил-3-(1,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-ил)-6-(R-амино)-2H-2-пираноны.

Недавно нами был разработан препаративный метод селективного синтеза 5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1-R-1,2-дигидропиридин-2-онов **1a,b** из доступных исходных соединений и показано, что они легко конденсируются с азотсодержащими 1,2- и 1,3-динуклеофилами с образованием би- и трициклических гетеросистем [1].

Продолжая исследования, мы установили, что 1,2-дигидропиридин-2-оны **1a,b** реагируют и с 1,3-диаминопропаном **2**, рециклизуясь при этом в 5-бензоил-3-(1,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-ил)-6-(R-амино)-2H-2-пираноны **3a,b**:



В спектрах ЯМР ¹H характеристическими сигналами, подтверждающими образование соединений **3a,b**, являются: три уширенных мультиплета тетрагидропиримидинового кольца (2.04-2.06, 3.52-3.53 и 3.98-3.99 м.д.), дублет MeNH-группы (соединение **3a**, значение химического сдвига 2.75 м.д., КССВ 4.5 Гц), квартет (триплет) AlkNH-группы (8.92-9.05 м.д.) и синглеты тетрагидропиримидиновых NH-групп (10.87-10.88 м.д.). Сильное дезэкранирование NH-протонов свидетельствует о существовании внутримолекулярных водородных связей NH...O в соединениях **3a,b**. Наличие карбонильной группы ароматического фрагмента в соединениях **3a,b** определяется с помощью спектроскопии ЯМР ¹³C, так как в спектрах исходных 1,2-дигидропиридинов **1a,b** [1] и продукта **3a** сигналы углерода Ph-C=O весьма характерны (191.0-194.1 м.д.).

В ИК-спектрах 2H-2-пиранонов **3a,b** наблюдаются характеристические полосы поглощения валентных колебаний NH- и карбонильных групп (соответственно, 3300 и 1670 см⁻¹).

Состав синтезированных соединений **3a,b** подтверждается данными элементного анализа.

Данную рециклизацию можно рассматривать как новый и имеющий препаративную ценность метод синтеза ранее неизвестных производных 2*H*-2-пиранона.

5-Бензоил-6-(метиламино)-3-(1,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-ил)-2*H*-2-пиранон 3a.

Раствор 0.331 г (1 ммоль) 1,2-дигидропиридин-2-она **1a** и 0.222 г (3 ммоль) 1,3-диаминпропана **2** в 4 мл 2-пропанола кипятят с обратным холодильником 2 ч, охлаждают и отфильтровывают осадок **3a**. Выход 0.134 г (43%), т. пл. 253-256 °С (из нитрометана). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, 300 МГц, ТМС): 2.04 (2H, уш. м., CH₂-5'); 2.75 (3H, д, *J*=4.5, NHMe); 3.52 (2H, уш. м, CH₂-6'); 3.99 (2H, уш. м, CH₂-4'); 7.39-7.65 (5H, м, Ph); 8.31 (1H, с, H-4); 8.92 (1H, кв, *J*=4.5, NHMe); 10.88 (1H, уш. с, NH-1'). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-d₆): 18.7 (CH₂-5'); 26.1 (NMe); 38.7 (CH₂-6'); 39.9 (CH₂-4'); 98.8 (C-4); 104.6 (C-5); 128.5, 128.9, 131.1, 140.0 (C_{Ar}); 146.8 (C-3); 155.0 (C-2'); 161.4 (C-6), 164.4 (C-2); 194.1 (Ph-C=O). Найдено, %: С 65.73; Н 5.32; N 13.74. C₁₇H₁₇N₃O₃. Вычислено, %: С 65.58; Н 5.50; N 13.50. ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3300, 3100, 2950, 1670, 1640, 1590, 1550, 1510, 1440, 1400, 1380.

5-Бензоил-3-(1,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-ил)-6-(этиламино)-2*H*-2-пиранон 3b.

Получают аналогично соединению **3a**. Выход 39%, т. пл. 257-259°С (из нитрометана). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, 300 МГц, ТМС): 1.07 (3H, т, *J*=6.6, NCH₂CH₃); 2.06 (2H, уш. м., CH₂-5'); 3.47 (2H, уш. м, NCH₂CH₃); 3.53 (2H, уш. м, CH₂-6'); 3.98 (2H, уш. м, CH₂-4'); 7.40-7.61 (5H, м, Ph); 8.32 (1H, с, H-4); 9.05 (1H, уш. т, NHCH₂CH₃); 10.87 (1H, уш. с, NH-1'). Найдено, %: С 66.64; Н 5.68; N 13.15. C₁₈H₁₉N₃O₃. Вычислено, %: С 66.45; Н 5.89; N 12.91. ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3300, 3100, 3000, 1670, 1640, 1580, 1540, 1510, 1470, 1380.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Н. Брицун, А.Н. Есипенко, А.Н. Чернега, Э.Б. Русанов, М.О. Лозинский, ХГС, 1660 (2007).

В.Н.Брицун, Е.И. Майборода^a, М.О.Лозинский

Институт органической химии НАН Украины,

02660 Украина, Киев-94, ул. Мурманская, 5; e-mail: bvn1967@rambler.ru

^a *Киевский национальный университет технологий и дизайна*

01011 Киев, ул. Немировича-Данченка, 2