

УДК 547.545:547.558.1:547.741

СИНТЕЗ (2E)-[(5E)-1-АЦЕТИЛ-5-(ГИДРОКСИИМИНО)-1,5-ДИГИДРО-2H-ПИРРОЛ-2-ИЛИДЕН]ЭТАНАЛЯ ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕМ 4-НИТРОЗОАЦЕТАНИЛИДА ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

© В. А. Шамукаев, Е. М. Чайникова*, А. Н. Терегулова, Р. Л. Сафиуллин

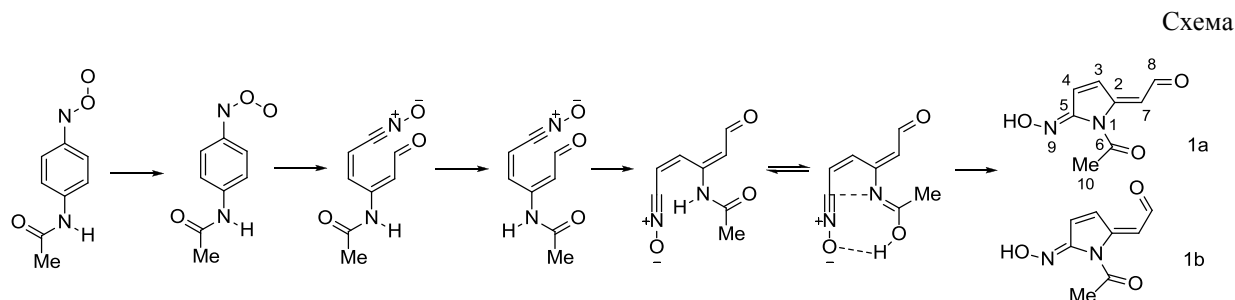
Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел./факс: +7 (347) 235 66 86.

*Email: kinetic@anrb.ru

При дезоксигенировании 4-нитрозоацетанилида трифенилфосфином в ацетонитриле при 60 °С в присутствии кислорода в качестве основного продукта был получен (2E)-[(5E)-1-ацетил-5-(гидроксиимино)-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]этаналь с выходом 73%. Он образуется в результате цепочки внутримолекулярных трансформаций соответствующего нитрозооксида. Аналогичный продукт был выделен ранее при фотоокислении 4-азидоацетанилида.

Ключевые слова: ароматические нитрозосоединения, трифенилфосфин, дезоксигенирование, ароматические нитрозооксиды.



Такие процессы, как фотолиз ароматических азидов [1] и дезоксигенирование нитрозобензолов [2], интермедиатами которых являются триплетные нитрены, в присутствии молекулярного кислорода приводят к образованию арилнитрозооксидов (ArNOO) – лабильных частиц с уникальными свойствами [3]. Благодаря полуторному порядку связи N–O в нитрозооксидном фрагменте они существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров [4]. Расходование *цис*-формы протекает по реакции раскрытия ароматического кольца с образованием диенового нитрилоксида, который подвергается дальнейшим внутримолекулярным трансформациям при наличии подходящего реакционного центра в его молекуле [3]. Недавно мы опубликовали работу, в которой было показано, что основным продуктом фотоокисления 4-азидоацетанилида в ацетонитриле является (2E)-[(5E)-1-ацетил-5-(гидроксиимино)-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]этаналь (**1**), который образуется в виде двух изомеров из соответствующего нитрозооксида, благодаря последовательности превращений, показанных на схеме [5].

В настоящей работе синтез оксима **1** был осуществлен, исходя из 4-нитрозоацетанилида. Его дезоксигенирование трифенилфосфином проводили в ацетонитриле в атмосфере воздуха при 60 °С. Повышенная температура необходима, чтобы минимизировать бимолекулярные реакции нитрозо-

оксидов, приводящие к образованию побочных продуктов [5]. К раствору 6.8 мг (0.041 ммоль) нитрозосоединения в 200 мл ацетонитрила в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, с интервалом в 1 ч. добавляли Ph_3P порциями по 4.1 мг (0.016 ммоль). Реакцию проводили 10 часов, суммарное количество фосфина составило 0.160 ммоль. Четырехкратный избыток восстанавливающего агента нужен, поскольку часть его реагирует с *транс*-формой нитрозооксида с образованием исходного нитрозосоединения, что обуславливает наличие цепных процессов в данной системе [6]. По окончании реакции полученную реакционную смесь сконцентрировали до ~1 мл и делили методом препаративной ВЭЖХ на двух последовательно соединенных колонках ZORBAX ODS 21.2 × 250 мм (элюент: ацетонитрил/вода = 75/25; скорость потока: 8 мл/мин; длины волн детектирования: 230 и 350 нм). Основными продуктами были трифенилфосфиноксид и оксим **1** в виде двух изомеров (2.3:1). Он был выделен в количестве 5.4 мг (0.030 ммоль), что составляет 73% на исходное нитрозосоединение. Идентификация продукта **1** была осуществлена методами ЯМР-спектроскопии и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД). Ниже приведены отношения сигналов спектров ЯМР ^1H и ^{13}C и масс-спектр ХИАД.

Изомер **1a**: ^1H ЯМР (500 МГц, CD_3CN , ТМС): δ (ppm) = 2.17 (s, 3H, H(10)); 5.70 (ddd, $^3J_{7-8} = 8.1$ Hz, $^4J_{7-3} = 0.9$ Hz, $^5J_{7-4} = 1.5$ Hz, 1H, H(7)); 6.86 (dt, $^3J_{4-3} = 6.0$ Hz, $^5J_{4-7} = 1.5$ Hz, $^5J_{4-\text{OH}} = 1.5$ Hz, 1H, H(4)); 7.56 (ddd, $^3J_{3-4} = 6.0$ Hz, $^4J_{7-3} = 0.9$ Hz, $^6J_{3-\text{OH}} = 1.5$ Hz, 1H, H(3)); 9.22 (br s, 1H, OH); 9.88 (d, $^3J_{8-7} = 8.1$, 1H, H(8)). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CD_3CN , ТМС): δ (ppm) = 19.81 (C(10)); 107.16 (C(7)); 129.88 (C(4)); 131.49 (C(3)); 157.30 (C(5)); 157.44 (C(2)); 168.66 (C(6)); 192.36 (C(8)). Изомер **1b**: ^1H ЯМР (500 МГц, CD_3CN , ТМС): δ (ppm) = 2.21 (s, 3H, H(10)); 5.77 (d, $^3J_{7-8} = 2.7$ Hz, 1H, H(7)); 6.82 (dd, $^3J_{4-3} = 5.8$ Hz, $^5J_{4-\text{OH}} = 1.5$ Hz, 1H, H(4)); 6.94 (dd, $^3J_{3-4} = 5.8$ Hz, $^6J_{3-\text{OH}} = 1.5$ Hz, 1H, H(3)); 9.66 (d, $^3J_{8-7} = 2.7$ Hz, 1H, H(8)); 9.95 (br s, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CD_3CN , ТМС): δ (ppm) = 19.81 (C(10)); 102.43 (C(7)); 129.52 (C(4)); 136.34 (C(3)); 152.77 (C(2)); 158.61 (C(5));

168.68 (C(6)); 190.28 (C(8)). ХИАД-МС, m/z (относительные интенсивности, %): M^+ 180 (100), $[\text{M}+\text{H}]^+$ 181 (67), $[\text{M}+\text{MeCN}]^+$ 221 (58), $[\text{M}+\text{H}+\text{MeCN}]^+$ 222 (58), $[\text{M}-\text{H}]^-$ 179 (100), $[\text{M}-\text{H}+\text{MeCN}]^-$ 220 (40).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gritsan N. P., Platz M. S. // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 3844–3867.
2. Cadogan J. I. G. // Q. Rev. Chem. Soc. 1968. Vol. 22. P. 222–251.
3. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L. // The Chemistry of Peroxides/ Eds. Greer A., Liebman J. F. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Vol. 3. P. 357–420.
4. Talipov M. R., Ryzhkov A. B., Khursan S. L., Safiullin R. L. // J. Struct. Chem. 2006. Vol. 47. P. 1051–1058.
5. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L. // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 3267–3271.
6. Chainikova E. M., Safiullin R. L. // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. P. 926–928.

Поступила в редакцию 31.08.2018 г.

**SYNTHESIS OF (2E)-[(5E)-1-ACETYL-5-(HYDROXYIMINO)-1,5-DIHYDRO-2H-PYRROL-2-YLIDENE]ETHANAL
BY DEOXYGENATION OF 4-NITROSOACETANILIDE
WITH TRIPHENYLPHOSPHINE IN THE PRESENCE OF OXYGEN**

© V. A. Shamukaev, E. M. Chainikova*, A. N. Tergulova, R. L. Safiullin

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 66 86.

**Email: kinetic@anrb.ru*

The deoxygenation of 4-nitrosoacetanilide with triphenylphosphine in acetonitrile at 60°C in the presence on oxygen led to formation of (2E)-[(5E)-1-acetyl-5-(hydroxyimino)-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene]ethanal as the main product (70% yield). This compound was formed as a result of a sequence of intramolecular transformations of the corresponding nitroso oxide. Recently, analogous product was obtained by photooxidation of 4-azidoacetanilide.

Keywords: aromatic nitroso compounds, triphenylphosphine, deoxygenation, aromatic nitroso oxides.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Gritsan N. P., Platz M. S. *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. Pp. 3844–3867.
2. Cadogan J. I. G. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1968. Vol. 22. Pp. 222–251.
3. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L. *The Chemistry of Peroxides/ Eds. Greer A., Liebman J. F. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Vol. 3. Pp. 357–420.*
4. Talipov M. R., Ryzhkov A. B., Khursan S. L., Safiullin R. L. *J. Struct. Chem.* 2006. Vol. 47. Pp. 1051–1058.
5. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L. *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59. Pp. 3267–3271.
6. Chainikova E. M., Safiullin R. L. *Russ. Chem. Bull.* 2009. Vol. 58. Pp. 926–928.

Received 31.08.2018.