

УДК 547.462.3+547.583.5

**РЕАКЦИИ N-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА
С N-ФЕНИЛ-2,5-ДИГИДРОПИРРОЛ-2,5-ДИОНОМ**

**REACTIONS OF N-FUNCTIONALIZED FURAN DERIVATIVES
WITH N-PHENYL-2,5-DIHYDROPYRROLE-2,5-DION**

Ю. Н. Митрасов, Л. М. Садикова, И. В. Митрофанова, С. П. Яшкильдина

Y. N. Mitrasov, L. M. Sadikova, I. V. Mitrofanova, S. P. Yashkildina

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический
университет им. И. Я. Яковлева», г. Чебоксары*

Аннотация. Установлено, что N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-дион реагирует с 2-(N,N-диэтиламинометил) фураном, 2,4-динитрофенилгидразоном и тиосемикарбазоном фурфурола по схеме [4+2]-циклоприсоединения.

Abstract. It has been established that N-phenyl-2,5-dihydropyrrole-2,5-dion reacts with 2-(N,N-diethylaminomethyl) furan, 2,4-dinitrophenylhydrazone and thiosemicarbazone of furfurool according to the scheme of [4+2]-cycloaddition.

Ключевые слова: *фурфурол, N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-дион, 2-(N,N-диэтиламинометил)фуран, 2,4-динитрофенилгидразон и тиосемикарбазон фурфурола.*

Keywords: *furfurool, N-phenyl-2,5-dihydropyrrole-2,5-dion, 2-(N,N-diethylaminomethyl)furan, 2,4-dinitrophenylhydrazone, thiosemicarbazone of furfurool.*

Актуальность исследуемой проблемы. Анализ научной и патентной литературы показал, что в последние годы интенсивно проводятся исследования по синтезу и изучению свойств производных 2,5-дигидропиррол-2,5-дионов (малеинимидов), что обусловлено наличием высокоактивной двойной связи, а также большим прикладным значением этих соединений [5], [6]. В частности, структурный фрагмент малеинимида входит в состав медицинских препаратов и пестицидов широкого спектра действия [3]. Весьма перспективным в этом направлении представляется использование реакций диенового синтеза N-арилмалеинимидов с активными диенофилами [2], [4], [7]. Так, ранее нами было показано, что N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-дион реагирует с α -фурилметиленарил-аминами и α -фурил(N-ариламино) метилфосфонатами по схеме [4+2]-циклоприсоединения [2]. В продолжение этих исследований с целью установления влияния природы заместителя на реакционную способность фуранового цикла повышенный интерес представляло вовлечение в данную реакцию N-функционализированных производных фурана. В качестве последних нами были использованы 2-(N,N-диэтиламинометил) фуран, 2,4-динитрофенилгидразон и тиосемикарбазон фурфурола, которые благодаря своей легкодоступности являются удобными исходными объектами для синтеза биологически активных веществ и ключевыми синтонами в синтезе разнообразных функционально замещенных соединений с комплексом ценных свойств.

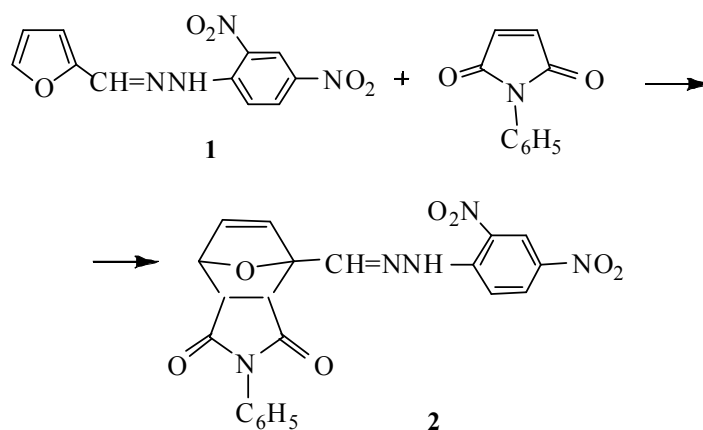
Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- ✓ синтезировать N-функционализированные производные фурана;
- ✓ синтезировать N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-дион;
- ✓ изучить реакции N-функционализированных производных фурана с N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-дионом.

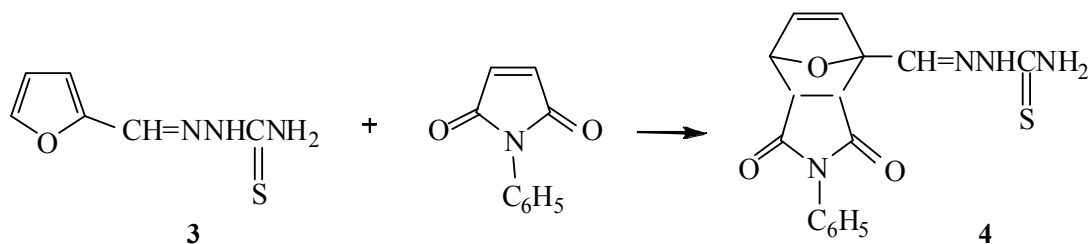
Материал и методика исследований. В качестве исходных реагентов применяли товарные свежеперегранные фурфурол, анилин и диэтиламин, 2,4-динитрофенилгидразон, тиосемикарбазид, малеиновый ангидрид. Исходные 2-(N,N-диэтиламинометил)фуран, 2,4-динитрофенилгидразон и тиосемикарбазон фурфурола были получены по известным методикам [1].

Строение всех синтезированных соединений подтверждали методами ИК-спектроскопии, элементного и функционального анализов. Анализ методом ТСХ проводили на пластинках «Silufol», подвижная фаза – этанол-бензол, 1:8; проявитель – пары йода. Элементный анализ осуществляли на анализаторе фирмы *Parkin Elmer 2400 CHN*. ИК-спектры снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1202, призма KBr в диапазоне 500-4000 см⁻¹, твердые вещества исследовались в виде суспензии в вазелиновом масле.

Результаты исследований и их обсуждение. Взаимодействие N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-диона с 2,4-динитрофенилгидразоном (**1**) осуществляли в среде абсолютного бензола или 1,4-диоксана при эквимольном соотношении реагентов при комнатной температуре. Контроль окончания реакции осуществляли с помощью ТСХ. Образовавшийся аддукт диенового синтеза после отгонки растворителя выпадает в виде осадка красного цвета, которому по данным ИК-спектра и элементного анализа соответствует структура 4-аза-1-(2,4-динитрофенилгидразонометил)-10-окса-3,5-диоксо-4-фенилтрицикло[5,2,1^{1,7},0^{2,6}]дец-8-ена (**2**).

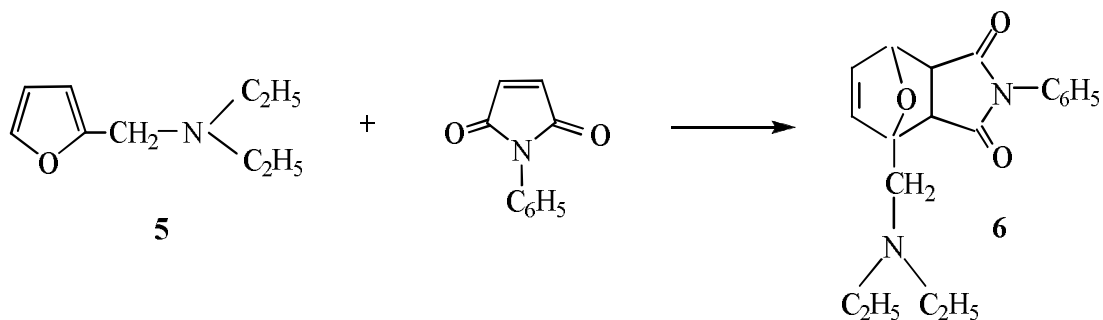


Взаимодействие N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-диона с тиосемикарбазоном (**3**) осуществляли аналогично вышеописанному. Образовавшийся аддукт диенового синтеза после отгонки растворителя выпадает в виде осадка серого цвета, которому по данным ИК-спектра и элементного анализа соответствует структура 4-аза-10-окса-3,5-диоксо-1-(тиосемикарбазонометил)-4-фенилтрицикло[5,2,1^{1,7},0^{2,6}]дец-8-ена (**4**).



В ИК-спектрах соединений (**2**, **4**) наличие C=N связи однозначно подтверждается полосой поглощения валентных колебаний с максимумом в области 1620-1630 см⁻¹. Наряду с этим в спектрах имеются полосы поглощения, характерные для карбонильной (1707-1712 см⁻¹) и эфирной (1140, 1074, 1020 см⁻¹) групп, двойной связи ($\nu_{C=C}$ 1600 см⁻¹, δ_{C-H} 750 см⁻¹) и ароматического кольца (ν_{H-C} 3065, ν_{C-C} 1510 см⁻¹, δ_{C-H} 876, 695, 730 см⁻¹).

Взаимодействие N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-диона с фураном (**5**) осуществляли в среде абсолютного 1,4-диоксана при эквимольном соотношении реагентов при комнатной температуре. Образовавшийся аддукт диенового синтеза выпадает в виде осадка светло-коричневого цвета, которому по данным ИК-спектров и элементного анализа соответствует структура 4-аза-1-(диэтиламинотетил)-10-оксо-3,5-диоксо-4-фенилтрицикло-[5,2,1^{1,7},0^{2,6}]дец-8-ена (**6**). Реакция протекает по следующей схеме:



Выходы, константы и данные элементного анализа синтезированных соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Выход, константы и данные элементного анализа соединений (**2**, **4**, **6**)

№ соед.	Выход, %	Т. пл. °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
2	60	209–210	58,12	3,47	16,09	C ₂₁ H ₁₅ N ₅ O ₇	58,06	3,46	16,13
4	63	159–160	55,38	4,03	16,22	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	55,49	4,05	16,18
6	61	97–99	69,96	6,71	8,63	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃	69,94	6,75	8,59

Соединения (**2**, **4**, **6**) содержат в своем составе азот- и кислородсодержащие циклы, аминную и иминную группы, поэтому можно ожидать, что они будут обладать биологической активностью. С целью выявления этой активности нами было изучено влияние растворов аддукта (**6**) на энергию прорастания (ЭП) и лабораторную всхожесть (ЛВ) семян сельскохозяйственных культур согласно ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести». В качестве последних нами были использованы семена пшеницы сорта «Безенчукская-380».

Проведенные испытания показали, что соединение (**6**) обладает росторегулирующей активностью. Максимальный эффект достигается при использовании 0,01 % раствора.

Резюме. N-Фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-дион реагирует с 2-(N,N-диэтиламино-метил)фураном, 2,4-динитрофенилгидразоном и тиосемикарбазоном фурфурола по схеме [4+2]-циклоприсоединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агрономов, А. Е.* Лабораторные работы в органическом практикуме / А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаков. – М. : Химия, 1974. – 376 с.
2. *Гордеева, И. В.* Реакции α -фурилметиленаминаминов и α -фурил-(N-ариламино)метилфосфонатов с N-фенил-2,5-дигидропиррол-2,5-дионом / И. В. Гордеева, Ю. Н. Митрасов, О. В. Кондратьева, Л. М. Садикова, С. П. Яшкильдина // Вестник Чувашского государственного педагогического университета имени И. Я. Яковлева. – 2012. – № 2 (74). – С. 34–37.
3. *Колямшин, О. А.* Маленимиды: синтез, свойства, биологическая активность / О. А. Колямшин, В. А. Данилов, С. Ю. Васильева. – М., 2010. – 75 с. – Деп. в ВИНТИ, №250-В2010 от 06.05.2010.
4. *Митрасов, Ю. Н.* Реакции производных 2,5-дигидро-2,5-диоксо-1-Н-пиррол-1-иларенкарбоновых (-фосфоновых) кислот с фурфуриловым спиртом [Текст] / Ю. Н. Митрасов, И. В. Гордеева, О. В. Кондратьева, А. А. Авруйская, О. Е. Кириллова // Вестник Чувашского государственного педагогического университета имени И. Я. Яковлева. – 2012. – № 2 (74). – С. 104–107.
5. *Общая органическая химия* : в 12 т. Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора / под ред. О. И. Сазерленда. – М. : Химия, 1983. – 728 с.
6. *Патент 3850955 (1974) США*, кл. 260–326.5 FM, C07 D27/18. N-(trifluoromethyl- and trifluoromethylhalophenyl)-maleimides / Publitz Donald E. – Заявл. 17.11.1972 ; опубл. 26.11.1974 // Реферативный журнал «Химия». 1975. 170373П.
7. *Rulišek L.* An experimental and theoretical study of stereoselectivity of furan-maleic anhydride and furan-maleimide diels-alder reaction / L. Rulišek, P. Šebek, Z. Havlas, R. Hrabal, P. Čapek, A. Svatoš // J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70. – № 16. – P. 6295–6302.