



ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

УДК 547.746 : 547.384

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПИРРОЛИЛКЕТОНОВ

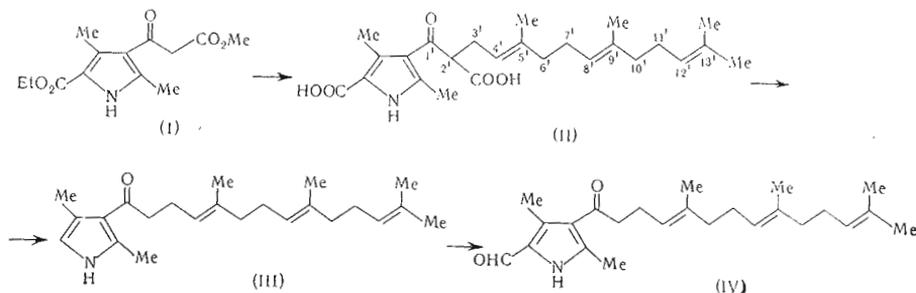
Жестков В. П., Миронов А. Ф., Устылюк Л. А.,
Евстигнеева Р. П.

Московский институт тонкой химической технологии
имени М. В. Ломоносова

Изучение структуры цитохромоксидазы, интенсивно проводимое в последние годы, позволило установить, что в молекуле гема *a* в положении 2 находится *транс,транс*-фарнезилэтильная группа с лабильным заместителем при 1'-углеродном атоме. Отщепление последнего под действием кислот приводит к порфирину с остатком 1-окси-5,9,13-триметил-4,8,12-*транс,транс*-тетрадекатриена [1]. Есть основания предполагать, что длинная боковая цепь в геме *a* играет важную роль в транспорте электронов и процессах фосфорилирования.

Одной из серьезных задач синтеза порфирина *a* и родственных ему соединений является введение подобного заместителя в порфириновый макроцикл. С этой целью нами был разработан способ получения ненасыщенных пирролилкетонов. Метод основан на алкилировании пирролил- β -кетозфира (I) соответствующими бромидами в присутствии этилата натрия [2]. В качестве алкилирующего агента в настоящей работе был использован фарнезилбромид. Полученное после алкилирования соединение омыляли щелочью, кислоту (II) очищали хроматографически и декарбоксилировали с получением α -незамещенного пиррола (III) с выходом 63%. Аналогичная реакция проведена и с геранилбромидом.

Последующее формилирование пиррола (III) по Вильсмейеру позволило получить альдегид (IV) (см. схему), который может быть использован в синтезе порфирина *a* и родственных ему порфиринов [3].



2,4-Диметил-3-(1'-оксо-5',9',13'-триметил-4',8',12'-тетрадекатриенил)пиррол (III). К 0,42 г этилата натрия в 5 мл этанола прибавляли 1,5 г пиррола (I) и затем при кипении прикапывали 1,8 г фарнезилбромида [4]

в 5 мл этанола. Кипятили 1,5 ч, разбавляли до 50 мл 5%-ным раствором едкого натра и нагревали еще 3 ч. После охлаждения подкисляли до pH 3 и экстрагировали хлороформом. Экстракты промывали водой, сушили и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке (20 × 60) с силикагелем L 40/100 μ , элюируя дикарбоновую кислоту смесью хлороформ — этанол (9 : 1). Растворитель упаривали и кислоту (II) декарбоксилировали в вакууме при 250°. Выход соединения (III) 1,2 г (63%), т. кип. 192°/0,15 мм. ИК-спектр, см^{-1} : 3300, 3080, 1640, 1630. Масс-спектр, m/e : 341 (M^+). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,56 (6H, с), 1,64 (6H, с), 1,97 (10H), 2,25 (3H, с), 2,46 (3H, с), 2,70 (2H), 5,06 (3H), 6,25 (1H, с), 9,50 (NH).

2,4-Диметил-3-(1'-оксо-5',9',13'-триметил-4',8',12'-тетрадекатриенил)-5-формилпиррол (IV). К 4 г POCl_3 в 20 мл ДМФА прикапывали при 20° раствор 7,3 г пиррола (III) в 30 мл ДМФА, перемешивали при 40° 30 минут, выливали в воду и подщелачивали содой. Пиррол (IV) экстрагировали хлороформом. Экстракты промывали водой и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке (30 × 300) с силикагелем, элюируя пиррол смесью хлороформ — ацетон (95 : 5). Элюаты упаривали, остаток перегоняли. Выход 5,83 г (74%), n_D^{25} 1,5546, т. кип. 215—220°/0,4 мм. ИК-спектр, см^{-1} : 3270, 3120, 3080, 1670, 1630. Масс-спектр, m/e (%): 369 (M^+ , 15), 300 (19), 276 (17), 232 (42), 209 (12), 204 (8), 194 (18), 178 (9), 165 (33), 150 (100). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,56 (6H, с, 5',9' - CH_3), 1,64 (6H, с, 13' - CH_3), 1,97 (10H, м, CH_2), 2,53 (2H, м, CH_2), 2,55 (3H, с, 2- CH_3), 2,61 (3H, с, 4- CH_3), 5,03 (3H, м, 4',8',12'-H), 9,56 (с, CHO), 11,3 (NH). Найдено, %: C 78,16; H 9,35; N 3,52. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 78,00; H 9,55; N 3,79.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smythe G. A., Caughey W. S. (1970) J. Chem. Soc. Chem. Commun, 809.
2. Жестков В. П., Миронов А. Ф., Евстигнеева Р. П. (1975) Ж. общ. химии, 45, 705.
3. Жестков В. П., Миронов А. Ф., Евстигнеева Р. П. (1975) Биоорган. химия, 1, 672—675.
4. Isler O., Ruegg R., Chopard-dit-Jean L., Wagner H., Bernhard K. (1956) Helv. chim. acta, 39, 897—908.

Поступила в редакцию
26.V.1975