

Comunicaciones a la Academia

presentadas en las Sesiones Científicas celebradas en las fechas que se indican

Reacciones de heterociclación de diacilnitrilos*

Por J. A. CILLER, N. MARTÍN, M. QUINTEIRO, C. SEOANE y J. L. SOTO

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química,
Universidad Complutense de Madrid*

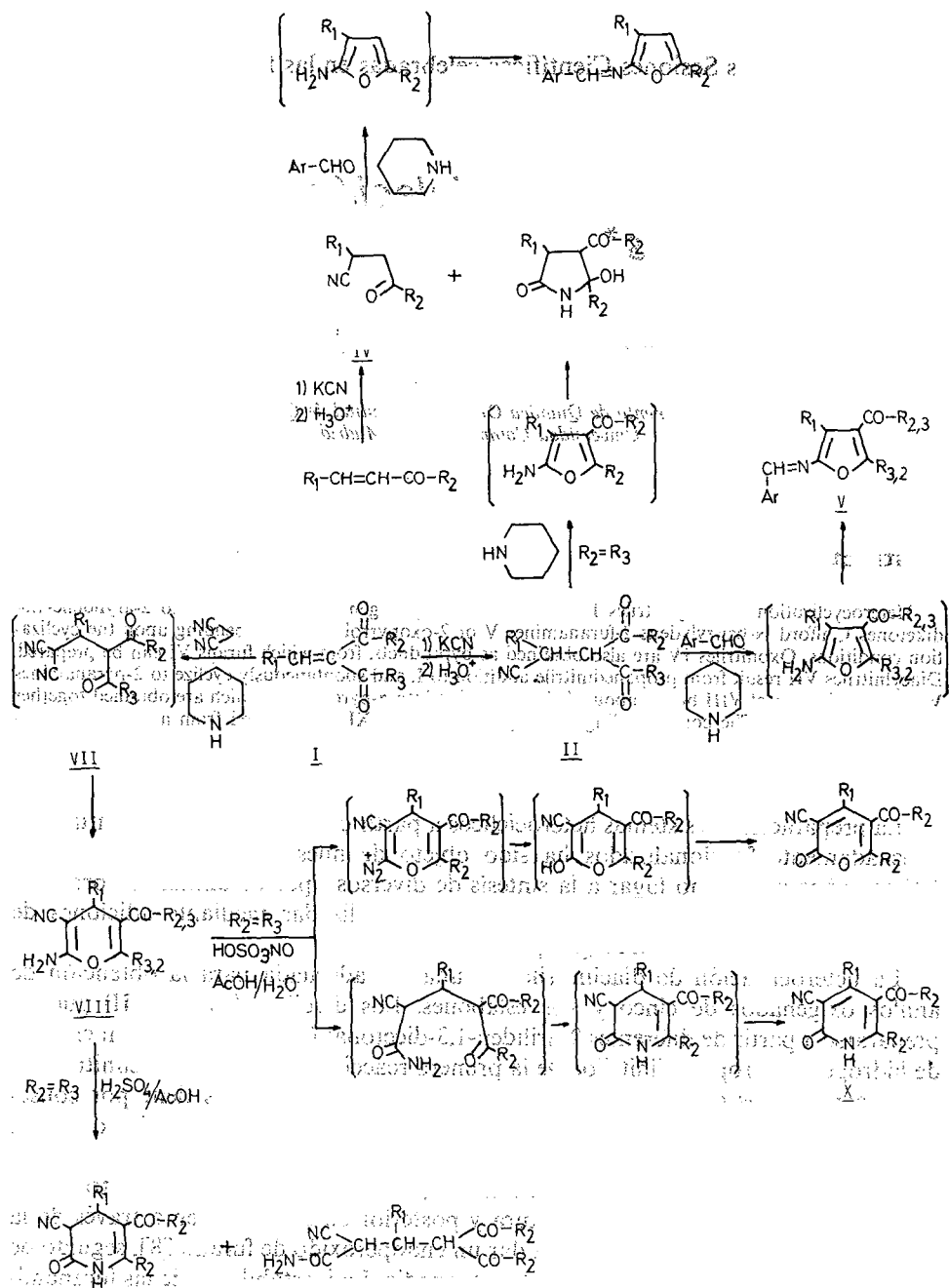
Abstract

Heterocyclization of diacilnitriles II, resulting from hydrogen cyanide addition to 2-arylidene-1,3-diketones I, afford N-benzylidene-2-furanamines V or 2-oxopyrrolines III, depending upon the cyclization conditions. Oxonitriles IV are also obtained as byproducts, from which furans VI can be prepared. Diacilnitriles VII result from propanedinitrile addition to I, and spontaneously cyclize to 2-pyranamines VIII. Diazotization of VIII brings about their conversion into α -pyrones IX, which are obtained together with 2-pyridones X. The corresponding 3,4-dihydroderivatives XI, are isolated from acid treatment of pyranamines VIII.

La preparación de sistemas heterocíclicos a partir de compuestos α,β -insaturados adecuadamente funcionalizados ha sido objeto de nuestra atención durante los últimos años y ha dado lugar a la síntesis de diversos tipos de anillos, en procesos que implican la generación de especies difuncionalizadas mediante adiciones de Michael al sistema insaturado [1-7].

La heterociclación de diacilnitrilos es una vía adecuada para la obtención de anillos oxigenados de cinco y seis eslabones. Los diacilnitrilos (II, VII) pueden prepararse a partir de diferentes 2-ariliden-1,3-dicetonas (I) por reacción con cianuro de hidrógeno o propanodinitrilo. De la primera reacción resultan los diacilnitrilos II como compuestos estables. El tratamiento básico de los mismos tiene por consecuencia la formación de las 2-oxopirrolinas III, proceso que va acompañado de una eliminación retro-Claisen de un grupo benzoilo, conducente a los 4-oxonitrilos IV como productos secundarios de reacción. La pirrolina puede originarse a través de un aminofurano inestable, por apertura y posterior ciclación o bien a través de la cicloadición de oxígeno singlete para dar un endoperóxido de furano [8], seguido de la generación de una 4-oxobutenamida intermedia. La inestabilidad de las furanaminas [9] es responsable de este resultado, pero el anillo furánico puede obtenerse como producto final si la ciclación de II se lleva a cabo en presencia de un aldehído

* Presentada en la sesión científica del 15 de enero de 1986.



aromático, con lo que se aísla la base de Schiff estable (V). Los oxonitrilos IV pueden también someterse a un tratamiento análogo, cuyo resultado son los N-bencilidena-minofuranos VI. En el caso de los oxonitrilos de tipo II en los que los dos grupos acilo son diferentes ($R_2 \neq R_3$), la ciclación puede seguir dos caminos alternativos implicando a uno u otro de los grupos carbonilo y se obtienen dos furanos isómeros.

Por otra parte, la reacción de las 2-ariliden-1,3-dicetonas I con propanodinitrilo, da lugar a diacilnitrilos (VII) cuya cadena incorpora un átomo de carbono más que los diacilnitrilos II. En consecuencia, su ciclación, que ocurre espontáneamente, origina un ciclo de seis eslabones y permite la obtención de las 2-piranaminas VIII como productos estables. También en este caso se llega a dos compuestos isómeros cuando los grupos R_2 y R_3 son distintos. El grupo amino libre de los piranos VIII es susceptible de diazotación, lo que permite su transformación en α -pironas con el mismo esquema de sustitución. La sustitución nucleófila efectuada por el agua sobre el catión diazonio, seguida de tautomerización y aromatización, conduce a las α -pironas IX en un primer ejemplo de transformación de 2-piranaminas en α -pironas. Sin embargo, las α -pironas IX no son los únicos productos que resultan de esta reacción. En efecto, junto con ellos, se forman también las 2-piridonas X, procedentes de la apertura del ciclo piránico por efecto del ácido, seguida de ciclación al anillo nitrogenado, deshidratación y aromatización en el medio oxidante. De acuerdo con ello, el tratamiento de las piranaminas VIII con ácido sulfúrico en medio acético origina la oxoamida XII, resultante de la apertura de anillo, junto con su producto de ciclación sin aromatizar, la 3,4-dihidro-2-piridona XI.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SEOANE, C., SOTO, J. L., y QUINTEIRO, M.: «Heterocycles», **14**, 337 (1980).
- [2] SEOANE, C.: «La Química de los 4H-piranos», *Memorias de la Real Academia de Ciencias*, Tomo X, y referencias allí citadas (1982).
- [3] ARÁN V., y SOTO, J. L.: *Synthesis*, 513 (1982).
- [4] ARÁN, V., PÉREZ, M. A., y SOTO, J. L.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2009 y referencias allí citadas (1984).
- [5] SOTO, J. L., SEOANE, C., ZAMORANO, P., RUBIO, M. J., y QUINTEIRO, M.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1681 (1985).
- [6] FUENTES, L., VAQUERO, J., CASTILLO, J., ARDID M., y SOTO, J. L.: «Heterocycles», **23**, 93, y referencias allí citadas (1985).
- [7] RUBIO, M. J., SEOANE, C., y SOTO, J. L.: *Liebigs Ann. Chem.*, 213 (1984).
- [8] YAKUSHIJIN, J., KOKUZA, M., ITO, Y., SUZUKI, R., y FURUKAWA, H.: «Heterocycles», **14**, 1073 (1980).
- [9] SARGENT, M. V., y CRESP, T. M.: «Comprehensive Organic Chemistry», vol. 4, pp. 725-727, Pergamon Press (1979).