

Химия ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1985 • 6 (216)

721—864

Июнь

Всесоюзный научно-теоретический журнал
Основан в 1965 г. Выходит 12 раз в год

Главный редактор *Э. Я. Лукевиц*
Ответственный секретарь *И. Н. Гончарова*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*Л. И. Беленький, М. Г. Воронков, Я. Л. Гольдфарб, Г. Я. Дубур,
К. М. Дюмаев, Н. В. Зефилов, Б. В. Иоффе, Н. К. Кочетков, М. Ю. Лидак,
В. П. Мамаев, В. И. Минкин, А. Ф. Пожарский, А. А. Потехин,
А. М. Симонов, Я. П. Страдынь, Л. Н. Яхонтов*

Адрес редакции: 226006 Рига, ул. Айзкраук-
лес, 21, Институт органического синтеза
АН Латвийской ССР, тел. 55-59-18

Издательство «Звигатне»: 226530 Рига,
ул. Тургенева, 19, комн. 1107, тел. 22-51-64
Редакция всесоюзных журналов

Заведующий редакцией *А. В. Венгаринович*
Редакторы *Т. Р. Даркшевич, Т. В. Бетсва*. Технический редактор *Е. К. Пиладзе*.
Корректоры *О. И. Гронда, Л. А. Дмитриева*

Сдано в набор 06.03.85. Подписано в печать 30.05.85. ЯТ 12 182. Формат бумаги 70×108¹/₁₆.
Высокая печать. 12,6 усл. печ. л., 12,78 усл. кр.-отг., 15,29 уч.-изд. л. Тираж 1020 экз. Заказ 288-4.
Отпечатано в типографии «Циня» Государственного комитета Латвийской ССР по делам изда-
тельств, полиграфии и книжной торговли, 226424. ГСП Рига, ул. Блаумана, 38/40.

УДК 543.51:541.115:547.796

Ю. В. Шурухин, Н. А. Ключев, И. И. Грандберг

АНАЛОГИИ В РЕАКЦИЯХ ТЕРМОЛИЗА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ ТЕТРАЗОЛОВ

(ОБЗОР)

Реакции термоллиза и диссоциативной ионизации тетразола и его производных протекают с образованием продуктов одного и того же элементного состава. Эта аналогия позволяет использовать метод масс-спектрометрии в целях прогнозирования термических превращений и предсказания возможного состава продуктов термоллиза.

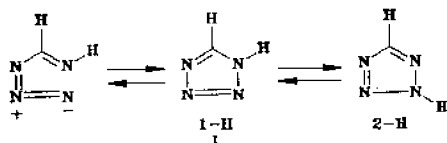
В соответствии с общими положениями квантовой химии, рассматривающей молекулу как совокупность всех электронов в поле всех ядер, катион-радикал, образующийся при бомбардировке молекулы быстрыми электронами, представляет собой иную квантовохимическую систему. В этой связи наблюдаемые аналогии* между масс-спектрометрической фрагментацией (МСФ) и химией высоких энергий, прежде всего, термоллизом, остаются дискуссионными [1—7]. Так, например, распространенный тезис о случайном характере каких-либо совпадений если и не отвергает их реальность, то ограничивает узким классом соединений [1, 2]. Проверка этого тезиса на основе сопоставления реакций термоллиза и диссоциативной ионизации тетразола и его производных составляет тему настоящего обзора.

Поставленная задача решается с учетом таутомерии прототропного и кольчато-цепного типа, характерной для соединений этого класса. Такой подход позволяет связать особенности рассматриваемых процессов с таутомерными превращениями и реакционной способностью различных таутомерных форм. Результаты сопоставлений обсуждаются в связи с развивающимися тенденциями по использованию указанных аналогий с целью предсказания новых термических реакций, установления структуры ионов и механизма МСФ.

Настоящий обзор включает публикации по исследованию термоллиза и МСФ тетразолов вплоть до 1983 г. Отдельные аспекты химии и практического применения тетразолов в различных областях медицины, техники и сельского хозяйства были рассмотрены ранее в работах [9—12].

НЕЗАМЕЩЕННЫЙ ТЕТРАЗОЛ

Согласно общим теоретическим представлениям тетразол I может существовать в трех изомерных формах, определяемых таутомерией прототропного и кольчато-цепного типа:



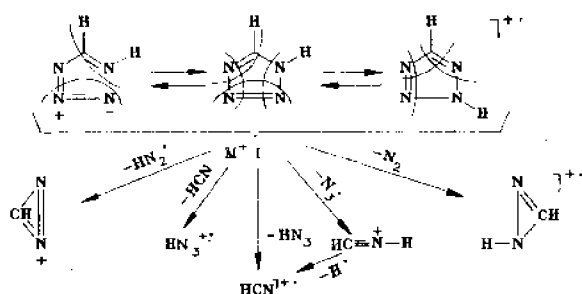
* Согласно определению аналогий как частичного сходства или сходства по отдельному признаку [8], здесь и далее в тексте имеется в виду образование продуктов одного и того же элементного состава.

В основном состоянии при комнатной температуре для тетразола характерна циклическая структура [9], соотношение таутомеров 1-Н и 2-Н зависит от его агрегатного состояния, а в растворах — от полярности растворителя: в кристаллическом состоянии и в растворе полярных растворителей предпочтительна полярная структура 1-Н [13—15] ($\mu=5,46D$ [16]), тогда как в газовой фазе ($T_{\text{возг}} 40^\circ$ [9]) и в растворах неполярных растворителей более стабильным является менее полярный таутомер 2-Н [17] ($\mu=2,65D$ [16]).

Соответствующие данные для условий термоллиза (высоких температур) и МСФ на сегодняшний день неизвестны, хотя специфика этих процессов позволяет предположить, что в обоих случаях реакции разложения протекают с участием всех трех таутомеров.

Отмечая совпадение основных направлений фрагментации тетразола I и его 1- и 2-метилпроизводных [18], авторы указывают, что прототропные структуры молекулярного иона (M^+) представлены как таутомерами 1-Н, так и 2-Н.

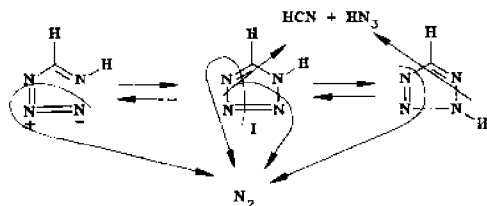
Схема 1



В общем случае, принимая во внимание, что количество энергии, сообщаемое молекуле при электронном ударе, достаточно для образования азидной структуры, M^+ соединения I следует рассматривать как набор трех таутомernih форм, которые и определяют наблюдаемое в эксперименте элиминирование молекул N_2 , HCN, HN_3 и радикалов N_3 , HN_2 [18].

Газофазный термоллиз тетразола I ($180-225^\circ$) протекает с образованием N_2 , HCN и HN_3 [19] (данные неполные, так как вопреки принципу сохранения материального баланса не указано соединение, отвечающее элиминированию азота). Происхождение всех перечисленных продуктов можно объяснить разложением как таутомеров 1-Н, так и 2-Н, а образование N_2 — еще и молекул азидной структуры:

Схема 2



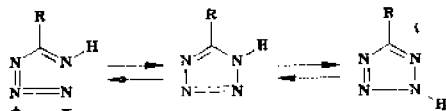
Нельзя исключать также, что формирование состава продуктов обусловлено разложением всех трех таутомеров. Положение таутомernого равновесия зависит от температуры, а нагревание стабилизирует состояние с более высокой энтропией, т. е. смещает равновесие от формы 2-Н и сторону азида.

Несмотря на то что соотношения реакционных форм тетразола I при высоких температурах и в условиях электронного удара не из-

вестны, отмеченные особенности термоллиза и МСФ не противоречат представлениям структурной химии. При этом, по меньшей мере, три типа реакций, наблюдаемые в масс-спектрометре, реализуются и при термоллизе (схемы 1 и 2).

5-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАЗОЛЫ

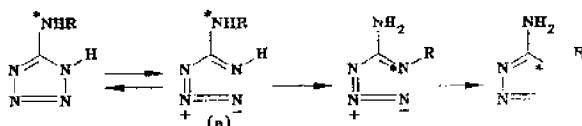
5-Замещенные тетразолы, как и сам тетразол, могут существовать в трех таутомерных формах и подобно ему в основном состоянии имеют циклическую структуру:



Положение прототронного равновесия в зависимости от химической природы заместителя, агрегатного состояния и полярности растворителя долгое время оставалось спорным вопросом [10]. Лишь в последнее время появились данные о преимущественной стабильности таутомера 1-Н в растворах полярных растворителей и в кристаллическом состоянии [12].

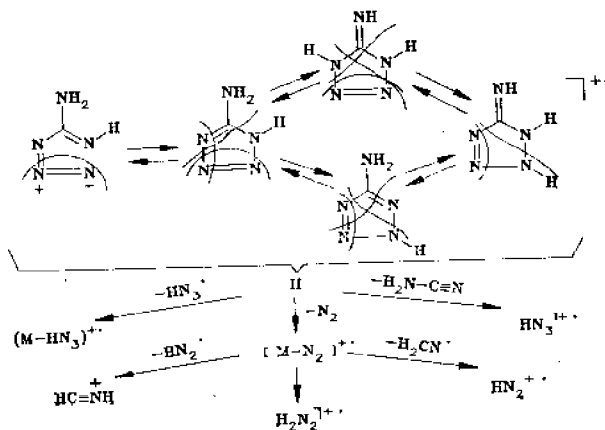
С этим выводом согласуются данные исследований реакций термоллиза 5-аминозамещенных тетразолов [9]. При нагревании этих соединений в расплаве, в растворе или суспензии (160—220°) наблюдается обратимая 1,3-миграция заместителя (схема 3). Указанная реакция протекает с промежуточным образованием азида а, возможного лишь в случае 1-Н-таутомерной структуры 5-аминозамещенных тетразолов.

Схема 3



Рассмотренный процесс представляет собой внутримолекулярную перегруппировку и непосредственно с разложением не связан. Поведение этих соединений в более жестких температурных условиях или при фотолизе в литературе не обсуждалось. Весьма ограничены данные по МСФ соединений этого ряда. Исключение составляет лишь 5-аминотетразол (II) [20].

С учетом различных таутомерных превращений M^+ соединения II может быть представлен набором следующих структур:



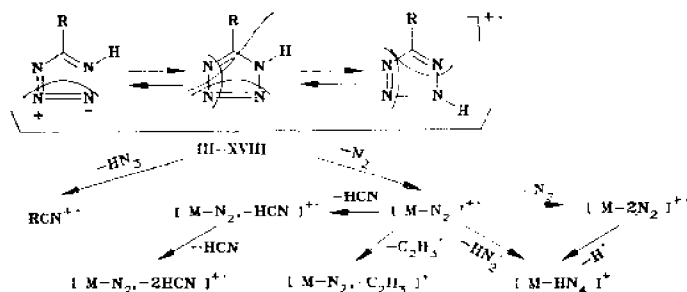
Наблюдаемые здесь реакции предполагают любую из альтернативных структур M^+ . При этом учитывается возможность таутомерии не только тетразольного цикла, но и amino-иминной таутомерии [10].

В отличие от 5-аминозамещенных тетразолов термические реакции и диссоциативная ионизация других соединений этого ряда изучены более подробно.

МСФ 5-замещенных тетразолов III—XVIII протекает по двум общим для указанных соединений направлениям (схема 4). Одно из них связано с выбросом молекулы N_2 и образованием иона $[M-N_2]^+$, последующий распад которого, в случае соединения III, сопровождается отрывом радикалов HN_2 или C_2H_3 [18], а для 5-арил(гетарил)тетразолов VI—XVIII — последовательным элиминированием двух молекул HCN или N_2 [21—24]. Во всех случаях отмечается образование иона $R-C\equiv N^+$ [18, 21—23].

В дополнение к указанным реакциям при фрагментации 5-метилтетразола III наблюдается выброс из M^+ частиц N_3 и HN_2 с элиминированием как кольцевого атома водорода, так и атома водорода метильной группы (обусловлено высокой подвижностью атомов водорода метильной группы) [18]. Последнее подтверждает масс-спектр дейтеропроизводного IV.

Схема 4



III $R=CH_3$; IV $R=CD_3$; V $R=CF_3$ [18]; VI $R=C_6H_5$ [21—23]; VII $R=2-CH_3C_6H_4$; VIII $R=3-CH_3C_6H_4$; IX $R=4-CH_3C_6H_4$ [22]; X $R=4-HOC_6H_4$; XI $R=4-CH_3OC_6H_4$; XII $R=4-ClC_6H_4$; XIII $R=BrC_6H_4$ [23]; XIV $R=NO_2C_6H_4$ [21, 23]; XV $R=нафтил$; XVI $R=2-тиенил$; XVII $R=2-пирролил$; XVIII $R=2-фурил$ [23]

Образование иона $[M-HN_4]^+$ в работе [23] объясняется распадом M^+ . Подобная трактовка противоречит представлениям о прочности междядерной связи в системах, построенных по типу дифенила [25], и не подтверждается исследованиями диссоциативной ионизации других тетразолов [26—28].

Возвращаясь к общим реакциям распада соединений III—XVIII (схема 4), следует отметить, что анализ МСФ не позволяет определить, из какой таутомерной формы образуются осколочные ионы. Элиминирование молекул азота можно объяснить распадом M^+ любой структуры, а выброс частицы HN_3 — фрагментацией как таутомеров 1-Н, так и 2-Н. Ясность в этом вопросе могли бы внести исследования тетразолов, содержащих изотопную метку ^{15}N в различных положениях тетразольного цикла. Подобный подход может оказаться полезным и в оценке таутомерных превращений при ионизации самого тетразола.

В рассматриваемом случае, однако, к определенным выводам приводит сопоставление реакций МСФ и термоллиза.

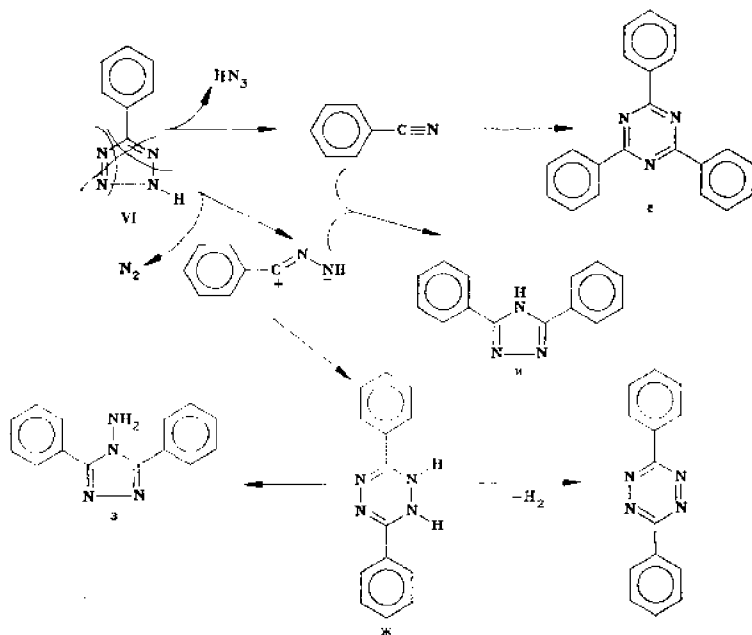
Термическое разложение 5-замещенных тетразолов протекает в полном соответствии с основными направлениями МСФ. Образование молекулы HN_3 и нитрилов $R-C\equiv N$, N_2 , а также биполярного иона нитрилимина отмечено при термоллизе 5-(бензил)меркаптотетразолов [29], диазатетразола [9], фенилтетразола [22, 30, 31], тетразолилазидиметиланилина [32], изомерных 5-толилтетразолов [22].

Последующие превращения нитрилимина приводят к продуктам различного строения в зависимости от того, проводится ли термоллиз в рас-

Импульсный газофазный термоллиз изомерных 5-толилтетразолов VII—IX (400—800°, 10^{-5} гПа) приводит к образованию смеси продуктов, среди которых выделены N_2 , HN_3 , толилнитрилы **б**, толилдiazометан **в**, бензоциклобутен **г** и изомерный ему стирол **д** [22]. Происхождение этих соединений авторы объясняют разложением 2-Н-таутомерной формы 5-толилтетразолов, которое протекает по двум независимым направлениям:

[illegible]

Схема 6



Формирование состава продуктов термоллиза в данном случае контролируется вторичными реакциями бензонитрила и *С*-фенилнитрилина. Так, образование циафенина *е* связано с тримеризацией бензонитрила; димеризация нитрилина объясняет происхождение дифенилдигидротетразина *ж* и изомерного ему 4-амино-3,5-дифенил-1,2,4-триазола *з*. Наконец, взаимодействие бензонитрила и нитрилина (по механизму 1,3-присоединения) дает 3,5-дифенил-1,2,4-триазол и (схема 6). Подобный характер носят также реакции *С*,*Ν*-нитрилиминов, генерируемых при термоллизе 2,5-дизамещенных тетразолов. Строение последних исключает возможность таутомерных превращений. Отсюда следует вывод, что образование нитрилиминов в случае 5-замещенных тетразолов обусловлено разложением таутомера 2-Н. Альтернативное направление термоллиза, связанное с образованием HN_3 и нитрилов, не исключает участия как 1-Н-, так и 2-Н-форм исходных соединений.

Вероятность бимолекулярных реакций нитрилина определяется его устойчивостью, а так как стабильность биполярного иона зависит от полярности растворителя и химической природы заместителя в положении 5 тетразольного цикла, то можно ожидать заметного влияния этих факторов на состав продуктов и кинетику разложения.

Подтверждением этого вывода могут служить данные кинетических исследований термоллиза группы 5-(*п*-замещенных) фенилтетразолов ($\text{X}=\text{H}, \text{CF}_3, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{Cl}$) [31]. Согласно полученным результатам с уменьшением полярности растворителя в ряду: бензонитрил > нитробензол > *N,N'*-диметиланилин > дифенилметан > фениловый эфир — наблюдается увеличение константы скорости накопления азота. Эти особенности обычно интерпретируются как снижение степени разделения заряда в переходном комплексе, что соответствует образованию нитрилина одновременно с выделением азота.

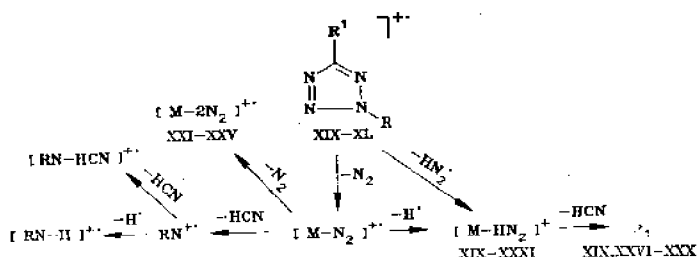
Рассмотренные материалы позволяют сделать ряд выводов.

При ионизации и термоллизе 5-замещенных тетразолов направление реакций совпадает независимо от того, проводится ли термическая реакция в газовой фазе или в растворе (ср. схемы 5 и 6). В первом случае, видимо в силу близости экспериментальных условий, сходство более полное и распространяется также на реакции последующего распада иона $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ и толилдiazометана с выбросом молекулы азота (ср. схемы 4 и 5). Таким образом, маловероятно, что одни и те же реакции одних и тех же соединений, но в разных экспериментальных условиях (диссоциативной ионизации и термоллиза) обусловлены разными структурами M^+ и нейтральной молекулы. Отсюда, поскольку элиминирование N_2 при термоллизе 5-замещенных тетразолов определяется разложением 2-Н-таутомерной формы, то и диссоциативная ионизация в том же направлении является реакцией таутомера 2-Н. В этих процессах реакционная форма молекул и катион-радикалов отличается от структуры 5-замещенных тетразолов (таутомер 1-Н) в кристалле или в растворе при комнатной температуре. Однако другое направление распада при ионизации и термоллизе, продуктами которого являются соответственно частицы RCN^{+} и HN_3 и вещества $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ и HN_3 , можно объяснить, как уже отмечалось, исходя из 1-Н- и 2-Н-структурных форм исследуемых соединений.

Эти выводы подтверждают особенности МСФ и термоллиза 2- и 2,5-замещенных тетразолов.

2- И 2,5-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАЗОЛЫ

Структура 2- и 2,5-замещенных тетразолов исключает возможность таутомерных превращений прототропного типа, характерного для ранее рассмотренных соединений. Как следствие, МСФ в случае 2- и 2,5-замещенных тетразолов протекает более селективно;



XIX R=CH₃, R¹=H; XX R=CD₃, R¹=H [18]; XXI R=C₆H₅, R¹=H; XXII R=C₆D₅, R¹=H; XXIII R=4-BrC₆H₄, R¹=H; XXIV R=4-NO₂C₆H₄, R¹=H; XXV R=4-NH₂C₆H₄, R¹=H [27]; XXVI R=R¹=CH₃; XXVII R=CH₃, R¹=CD₃; XXVIII R=CF₃, R¹=CH₃ [18]; XXIX R=CH₃, R¹=C₆H₅; XXX R=C₆H₅, R¹=4-NO₂C₆H₄ [21]; XXXI R=C₆H₅, R¹=CH₂OH; XXXII R=C₆H₅, R¹=COOH; XXXIII R=C₆H₅, R¹=CO₂CH₃ [33]; XXXIV R=C₆H₅, R¹=CH₂Cl; XXXV R=C₆H₅, R¹=CH₂SH; XXXVI R=C₆H₅, R¹=CHO; XXXVII R=C₆H₅, R¹=CH₂NHC₆H₅; XXXVIII R=C₆H₅, R¹=метилпиперидин; XXXIX R=4-NO₂CH₃, R¹=CH₂Cl; XL R=4-NO₂C₆H₄, R¹=COOH [34]

Здесь, так же, как и для 5-замещенных тетразолов, основной путь распада связан с выбросом молекулы азота [18, 21, 24, 33, 34].

Изучение фрагментации 2-метил-5-фенилтетразола с меткой ¹⁵N показало, что эта реакция идет с элиминированием молекулы азота N₍₃₎N₍₄₎ [21]. Подобные исследования в случае 2- и 5-замещенных тетразолов не проводились; вполне вероятно, что и для этих соединений образование иона [M-N₂]⁺ следует такому же механизму. В противном случае трудно объяснить близкие значения величин стабильности к электронному удару и относительных интенсивностей пиков молекулярного и осколочных ионов в масс-спектрах, а также общие особенности последующей фрагментации иона [M-N₂]⁺ (схема 7).

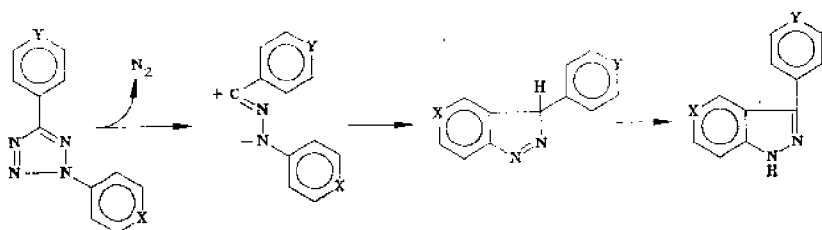
Отмеченное ранее (схема 4) элиминирование молекул HCN или N₂ ионами [M-N₂]⁺, образующимися при распаде 5-арилтетразолов, здесь имеет своим аналогом выброс молекул R¹CN или N₂.

Общие особенности характеризуют также распад изомерных 5- и 2-метилтетразолов. Наряду с элиминированием молекулы N₂ здесь наблюдается отрыв частицы HN₂ [18]. Как показали масс-спектры дейтеро-производных XX и XXII, в этой реакции участвует атом водорода метильной группы. Подобная реакция характерна и для 2,5-дизамещенных тетразолов с метильной группой в положении 2 или 5.

Сопоставляя особенности МСФ 2- и 5- или 2,5-замещенных тетразолов, нельзя не отметить определенного сходства в их поведении под электронным ударом, которое распространяется также и на термические или фотохимические реакции. В обоих случаях основным процессом разложения является выброс молекулы азота и образование нитрилимина. Конечный состав продуктов определяется последующими реакциями нитрилиминов и зависит от условий эксперимента.

В условиях импульсного газофазного термолитиза (400–500°, 10⁻³ гПа) разложение 2,5-диарилтетразолов приводит к образованию соответствующих индазолов с количественным выходом [35]:

Схема 8



X=Y=CH; X=C-CH₃, Y=CH; X=CH, Y=C-CH₃; X=Y=C-CH₃; X=CH, Y=N

В рассматриваемом случае генерируемый нагреванием нитрилимин циклизуется в индазол, тогда как для 5-замещенных тетразолов наблюдается изомеризация в арилдиазометан, видимо, благодаря высокой подвижности водородного атома (ср. схемы 5 и 8).

В растворах, так же, как и при газофазном термоллизе, начальной стадией разложения является образование азота и C,N-нитрилимина [36—42]. Для 2,5-дифенилтетразола эта реакция характеризуется активационными параметрами $E_{\text{акт}} = 135,6$ кДж/моль (32,4 ккал/моль) и $\Delta S_{25^\circ} = -2,6$ энтр. ед. [37]. Энтропия активации показывает, что термическое разложение протекает из активированного комплекса, геометрия которого близка исходному состоянию. Согласованный механизм термоллиза, следующий из этих данных, подтверждает также анализ корреляционных диаграмм [38].

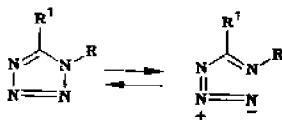
За счет стабилизирующего влияния молекул растворителя последующие химические превращения нитрилиминов в растворах представлены, главным образом, бимолекулярными реакциями. Сами нитрилимины димеризуются в дигидротетразины [36], а с дипольярофилами вступают в реакцию 1,3-циклоприсоединения с образованием пятичленных гетероциклов (реакция Хьюсена). Особенности последней подробно рассмотрены в обзорах [39—42]. Новейшим достижениям в этой области посвящен ряд работ, опубликованных в последнее время [43—45].

Сопоставляя данные исследований термоллиза и МСФ рассматриваемых соединений и 5-замещенных тетразолов, необходимо отметить совпадение реакций термического разложения с элиминированием N_2 и образованием нитрилимина. Для реакций в растворах с этим связано образование тетразамещенных тетразинов, а в условиях газофазного термоллиза — индазола (схема 8) и изомерного ему арилдиазометана (схема 5).

Сходные особенности отличают также и реакции диссоциативной ионизации этих соединений, что отражается на характере и направлении последующего распада иона $[M-N_2]^+$. Отсюда, принимая во внимание близкое значение стабильности к электронному удару и совпадение относительной интенсивности пиков молекулярного и осколочных ионов, следует, что реакции распада 5-замещенных тетразолов определяются 2-Н-таутомерной формой M^+ . Таким образом, вывод о соответствии структуры M^+ и нейтральной молекулы этих соединений, основанный на сопоставлении диссоциативной ионизации и термоллиза, получил дополнительное подтверждение и в совпадении соответствующих реакций 2- и 2,5-замещенных тетразолов.

1- И 1,5-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАЗОЛЫ

В ряду 1- и 1,5-замещенных тетразолов изомерия тетразольного цикла ограничена таутомерами кольчато-цепного типа.



Положение таутомерного равновесия зависит от температуры и химической природы заместителей у атомов азота и углерода.

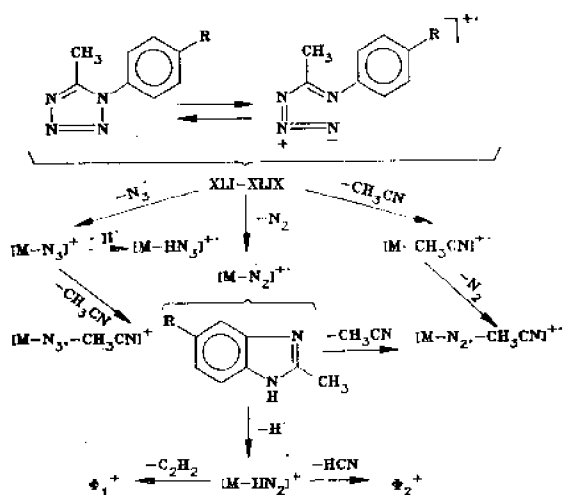
Большинство соединений этого ряда стабильны в циклической (тетразольной) форме вплоть до температуры разложения. Исключение составляют ранее описанная изомеризация 5-аминозамещенных тетразолов [9] и перегруппировка 5-меркаптотетразолов в тиатриазолы [46].

Для 1-монозамещенных тетразолов реакции термоллиза практически не изучены (за исключением термоллиза 1-триметилсилилтетразола [47]). Более существенны сведения о диссоциативной ионизации, но и они ограничены небольшим числом соединений.

МСФ 1-метилтетразола и его тридейтерометильного аналога [18] приводит к образованию ионов того же элементного состава, что и соответствующие реакции 5- и 2-метилтетразолов, но отличающиеся относительной интенсивностью пиков молекулярного и осколочных ионов. Заметно различаются также масс-спектры изомерных арил- и дизамещенных тетразолов [18, 21, 24]. Природа этих различий в цитируемых работах не обсуждается. Несомненно, однако, что они определяются структурой молекулярного и осколочных ионов и тесно связаны с механизмом реакций фрагментации. Более полно эти вопросы рассмотрены на примере 1,5-дизамещенных тетразолов.

Диссоциативная ионизация 1-(*p*-замещенных)фенил-5-метилтетразолов XLI—XLIX протекает с преимущественным выбросом молекулы азота. Меньшей вероятностью характеризуется отрыв частицы N_3 , и только соединения, где $R=Cl$ или NO_2 , элиминируют молекулу CH_3CN [27]. Указанные реакции в формировании масс-спектра существенного значения не имеют и при снижении энергии ионизирующих электронов (20 эВ) не наблюдаются.

Схема 9



XLI $R=H$; XLII $R=CH_3$; XLIII $R=OCH_3$; XLIV $R=OC_2H_5$; XLV $R=NH_2$; XLVI $R=N(CH_3)_2$; XLVII $R=Cl$; XLVIII $R=NO_2$; XLIX $R=COOH$ [27]

Элиминирование молекулы N_2 по данным масс-спектрометрического анализа 1-метил-5-фенилтетразола $^{15}N_{(1)(4)}$ [21] сопровождается равновероятным отрывом молекул $N_{(3)}N_{(4)}$ и $N_{(2)}N_{(3)}$. Последующая фрагментация иона $[M-N_2]^+$ показывает его соответствие структуре 2-метилбензимидазола [27], что доказано идентичностью спектров метастабильных ионов.

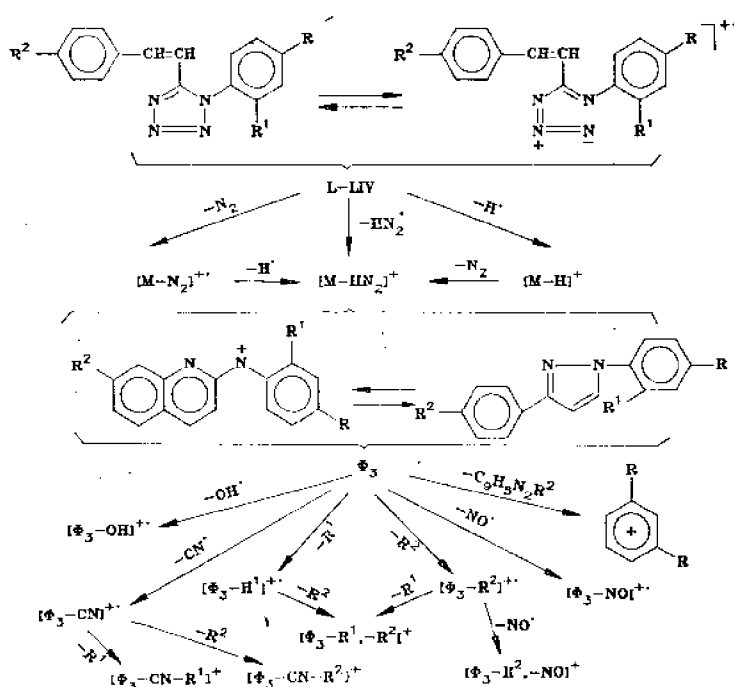
Диссоциативная ионизация рассмотренных тетразолов не затрагивает межъядерной связи. Указанная особенность является отличительным признаком сопряжения арильной и гетарильной частей M^+ , что находит подтверждение в корреляции величин $\lg I_{[M-N_2]^+} / I_{M^+}$ с σ -константами заместителей [28].

Сопряженные структуры с укороченной межъядерной связью обычно характеризуются высокой стабильностью к электронному удару. В данном случае, однако, интенсивность пика M^+ не превышает нескольких процентов. На наш взгляд, это противоречие устраняется, если принять во внимание, что в 1,5-замещенных тетразолах XLI—XLIX отрыв молекулы азота происходит с участием открытой (азометиновой) формы M^+ . С этим выводом согласуется наблюдаемое элиминирование молекулы $N_{(2)}N_{(3)}$, а также отмеченная выше корреляционная зависимость.

Как правило, электроноакцепторная группа у атома азота в 1,5-дизамещенных тетразолах смещает равновесие «тетразол $\rightleftharpoons$ азид» в сторону азидной формы [9]. В этой связи можно ожидать, что слабый индуктивный эффект фенильного радикала, заметно возрастающий с введением таких заместителей, как Cl или NO₂, способствует стабилизации азидной структуры. Напротив, соединения с арильными заместителем в положении 5 и метильной группой у атома азота более устойчивы в циклической (тетразольной) форме. По-видимому, это характерно и для процессов диссоциативной ионизации и определяет высокую интенсивность пика M⁺ 1-метил-5-фенилтетразола, изомерного тетразолу XLI, и доминирующий выброс частиц N₃ или CH₂N₂ (ср. [21] и [27]).

Одной из особенностей распада изомерных метилфенилтетразолов является образование иона [M—HN₂]⁺. Относительная интенсивность его пика в масс-спектре зависит от положения метильной группы в тетразольном цикле, а также от подвижности водородных атомов при переходе от метильной к метиленовой и метиновой группам. В случае α-(1-фенил-5-тетразолил)-β-(4-фенил)этилена и его производных выброс радикала HN₂ становится основным направлением МСФ. Относительная вероятность этой реакции определяется числом и положением нитрогрупп. Если для соединений LIII и LIV преобладает элиминирование атома водорода, то для других соединений этого ряда доминирует выброс радикала HN₂ [48] (схема 10). Образование иона [M—HN₂]⁺, вероятно, связано с перегруппировкой M⁺ в структуру тетразолина и не исключает возможности отрыва частиц H и N₂ в различной последовательности.

Схема 10

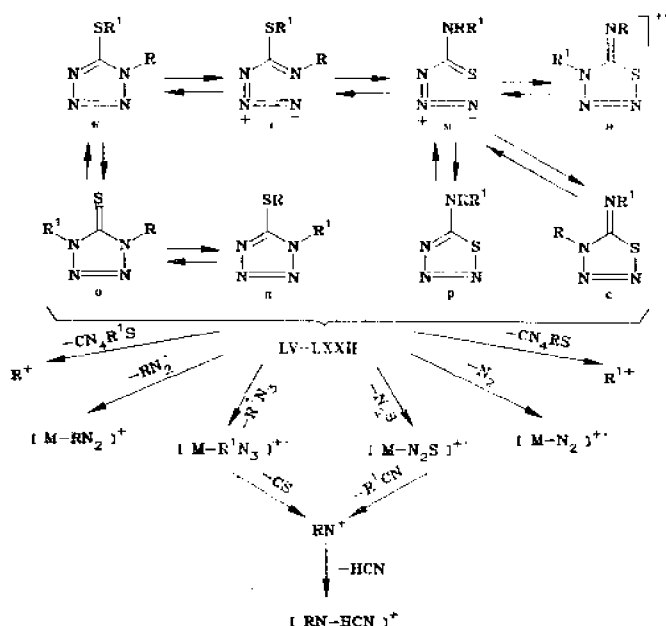


L R=R¹=R²=H; LI R=R¹=H, R²=Cl; LII R=R²=NO₂, R¹=H; LIII R=NO₂, R¹=R²=H; LIV R=R¹=NO₂, R²=H [48]

Последующая фрагментация осколочного иона [M—HN₂]⁺ совпадает с распадом 1,3-дизамещенного пиразола и/или 2-арилхинолина (ион Φ₃). Отрыв оксигруппы, а также прямое элиминирование радикала NO₂ отражают явление «орто-эффекта» [49] и более характерны для иона хинолиновой структуры.

Диссоциативная ионизация 1-фенил-5-меркаптотетразолов LV—LXXII [50, 51] заметно отличается от фрагментации рассмотренных соединений. Тем не менее, она вполне укладывается в представления о таутомерии азидотетразольного (к, л) и тион-тиольного (к, о) типов:

Схема 11



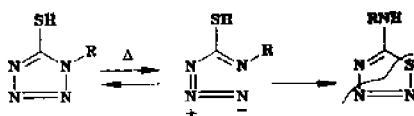
$\text{R}^1=\text{H}$: LV $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; LVI $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; LVII $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; LVIII $\text{R}=\text{p-C}_{12}\text{H}_{25}$ [50]; LIX $\text{R}=\text{2-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; LX $\text{R}=\text{3-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; LXI $\text{R}=\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; LXII $\text{R}=\text{2-ClC}_6\text{H}_4$; LXIII $\text{R}=\text{3-ClC}_6\text{H}_4$; LXIV $\text{R}=\text{4-ClC}_6\text{H}_4$; LXV $\text{R}=\text{4-BrC}_6\text{H}_4$; LXVI $\text{R}=\text{2-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; LXVII $\text{R}=\text{3-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; LXVIII $\text{R}=\text{4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ [51]; LXIX $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{S-5-(1-C}_6\text{H}_5\text{)-тетразол-1-ил}$; LXX $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$ [50]; LXXI $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1(\text{o})=\text{метилпиперидин}$; LXXII $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1(\text{o})=\text{метилморфолин}$ [50]

Прежде всего следует выделить характерное только для меркаптотетразолов элиминирование тиатетразолил-радикала с образованием иона $(\text{R}^1)^+$. Возможно, указанное направление фрагментации обусловлено альтернативной структурой M^+ ($\text{m}-\text{c}$), что подтверждает образование иона $(\text{R}^1)^+$ соединений заведомо тионной структуры (LXXI и LXXII).

Меркаптотетразолы отличает низкая интенсивность пика иона $[\text{M}-\text{N}_2]^+$. Элиминирование молекулы азота для исследуемых соединений выражено слабо и конкурирует с отрывом радикала R^1N_2 . Для соединений, строение которых допускает тион-тиольную таутомерию [52], наблюдается отрыв частицы HN_3 . В случае соединений LXXI и LXXII указанный тип распада соответствует выбросу частицы R^1N_3 . Отщепление азотистоводородной кислоты, по-видимому, имеет место и в случае соединения LXX, однако отсутствие данных высокого разрешения не исключает возможности выброса частицы CH_3N_2 .

Как уникальную особенность распада рассмотренных соединений авторы [50, 51, 53] отмечают выброс молекулы азота и атома серы с образованием иона $[\text{M}-\text{N}_2\text{S}]^+$ (схема 11). Отметим, однако, что указанную реакцию можно объяснить изомеризацией M^+ меркаптотетразола в аминотиатриазол. Подобный тип перегруппировки с промежуточным образованием азидной таутомерной формы наблюдали при нагревании (160°) соответствующих тетразолов [46] (схема 12). Заметим, что диссоциативная ионизация и термическое разложение тиатриазолов протекают с элиминированием молекулы азота и атома серы [54].

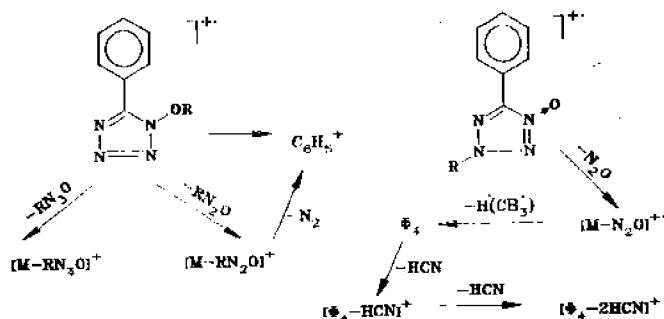
Схема 12



Из кислородных аналогов 5-меркаптотетразолов в литературе рассмотрен масс-спектр 5-фенокси-1-фенилтетразола, фрагментация которого под электронным ударом следует общим закономерностям распада 1,5-дизамещенных тетразолов [55].

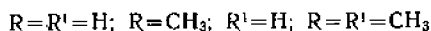
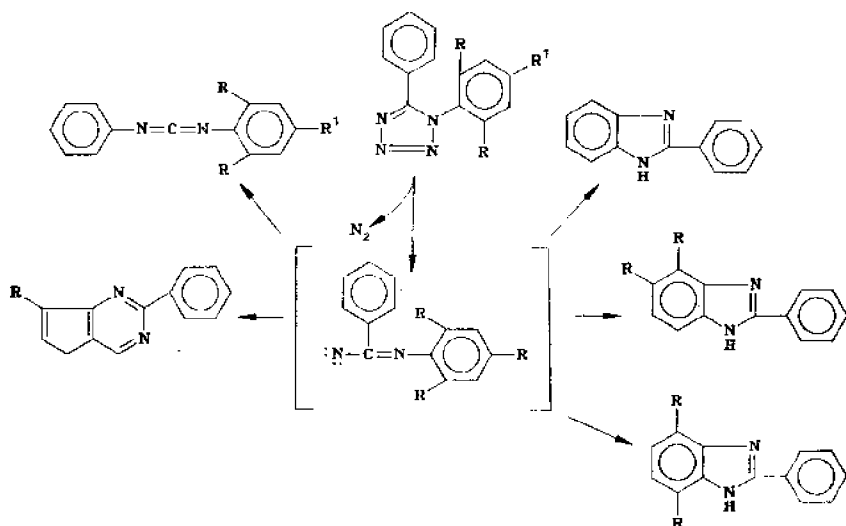
В 1,5-дизамещенных тетразолах с оксигруппой в положении 1 характер диссоциативной ионизации коренным образом изменяется. Примером влияния структурной изомерии в ряду оксипроизводных могут служить масс-спектры 1-алкокси-5-фенилтетразолов [56].

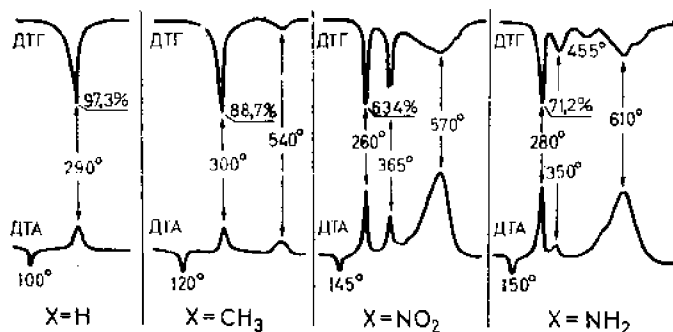
Схема 13



Нагревание этих соединений (200°, 10 мин) инициирует перегруппировку с образованием 3-алкилтетразолил-1-оксидов, отличающихся от своих предшественников механизмом распада (схема 13, R=CH₃, C₂H₅). Рассмотренный случай является единственным примером несоответствия реакций, инициированных электронным ударом, и термоллиза в ряду 1,5-дизамещенных тетразолов.

Схема 14





Дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрия по производной (ДТГ) 1-(*p*-замещенных) фенил-5-метилтетразолов.

Термическое разложение 1,5-дизамещенных тетразолов подобно МСФ отличается высокой селективностью. Основным направлением термоллиза является элиминирование молекулы азота $N_{(2)}N_{(3)}$ с образованием нитрена, последующие превращения которого определяются условиями эксперимента и строением заместителей тетразольного цикла.

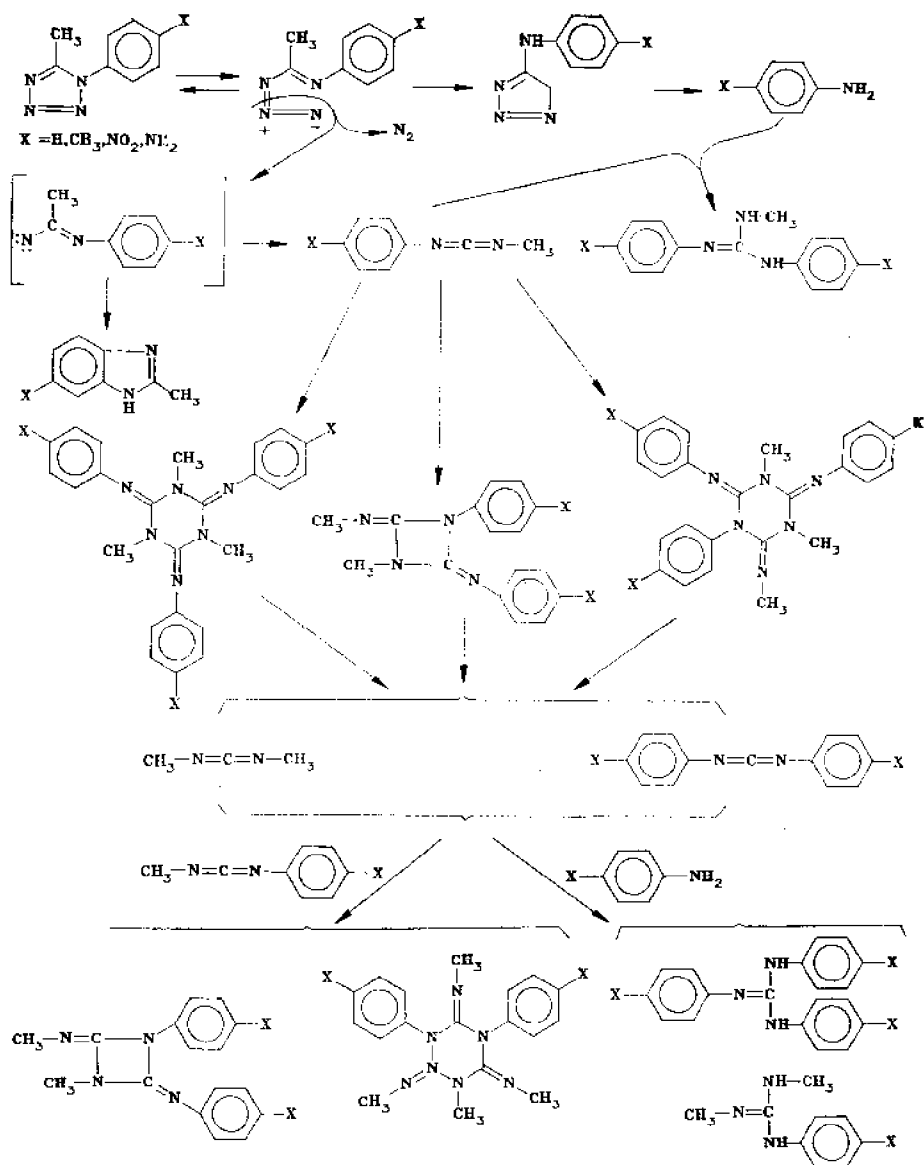
В условиях импульсного газофазного термоллиза (600° ; 10^{-3} гПа) 1,5-дифенилтетразолов эти реакции представлены либо циклизацией, либо перегруппировкой с образованием 2-фенилбензимидазола и N,N'-дифенилкарбодиимида соответственно. Для 1,5-диарилтетразолов, имеющих заместитель в *o*-положении фенильного радикала, последующие превращения нитренов представлены более сложными перегруппировками [57, 58] (схема 14).

Подобно газофазному термоллизу нагревание 1,5-диарилтетразолов в расплаве или растворе ($200-230^{\circ}$) приводит к образованию N,N'-диарилкарбодиимидов и 2-арилбензимидазолов в качестве основных продуктов [59, 60]. В отличие от ранее рассмотренных работ происхождение этих соединений авторы связывают с разложением азидной таутомерной формы, предполагая раскрытие тетразольного цикла на начальной стадии реакции. В случае 1-арил-5-метилтетразолов [61, 62] указанное предположение согласуется с данными дериватографического анализа, составом пиролизата и динамикой его формирования с ростом температуры (схема 15, рисунок).

В ряду изученных тетразолов соединение с $X=CH_3$ отличает наличие *эндо*-эффекта на ДТА-кривой (рисунок), предшествующего реакции потери массы (таутомерные превращения «тетразол $\rightleftharpoons$ азид» требуют затрат тепловой энергии [9]). Изомеризацию исходных соединений подтверждают также минимальная температура разложения нитропроизводного, обусловленная стабилизацией азидной структуры электроотрицательным заместителем [9], первый порядок элиминирования N_2 [61] и, наконец, состав продуктов, характерный для термических реакций органических азидов [63—66].

Образование несимметричных карбодиимидов и 2-метилбензимидазолов определяется структурой и реакционной способностью нитрена, ожидаемого при разложении азидного таутомера, а происхождение анилинов, указанных на схеме 15, имеет аналогию с известными перегруппировками в ряду 5-меркапто- и 5-аминотетразолов (ср. схемы 3 и 12). Другие соединения из состава пиролизата связаны с полимеризацией N-метил-N'-арилкарбодиимидов (схема 15). Эти процессы для реакций в газовой фазе, условия которых исключают возможность бимолекулярных процессов, нехарактерны.

Среди 1,5-дизамещенных тетразолов заметное влияние на природу термических превращений оказывает природа заместителя. В подтверждение этого приведем ряд примеров (отметим только, что они касаются соединений, масс-спектры которых в литературе не обсуждались).

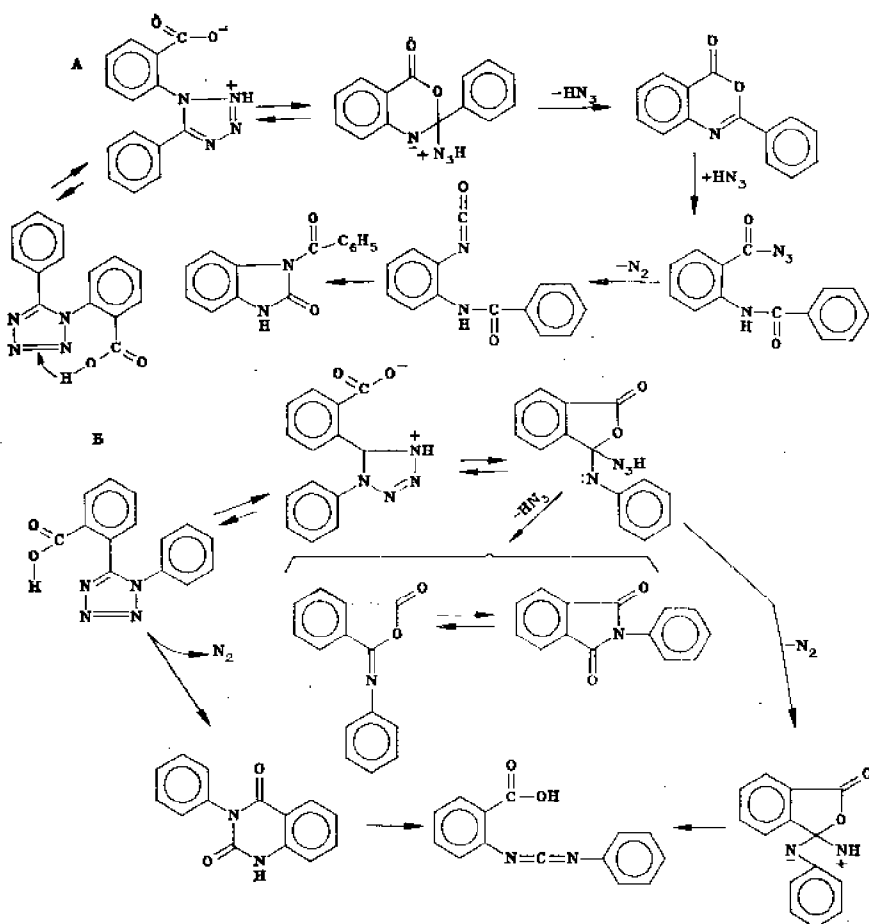


Разложение 1-(*o*-карбокситетразол-5-фенил)-5-фенилтетразола (160–220°) сопровождается выделением HN_3 и образованием в качестве основного продукта 2-фенил-4Н-3,1-бензоксазинона-4 [67] (схема 16, А). Термолиз изомерного 5-(*o*-карбокситетразол-1-фенил)-1-фенилтетразола при этих условиях дает продукты HN_3 , N-фенилфталанин и 8-фенилтетрагидрохиназолинидион-2,4 [68] (схема 16, Б).

Механизм этих реакций предполагает промежуточное образование биполярного иона, последующее разложение которого с выбросом HN_3 или N_2 приводит к наблюдаемым продуктам.

Другим примером участия *o*-группы в реакции термолиза может служить превращение 8-нитротетразолопиридина в 1,2,5-оксадиазоло-[3,4]пиридин [65] (схема 17).

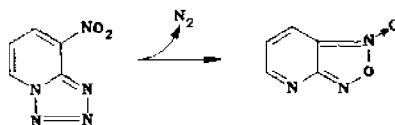
5-Тетразолилуксусные кислоты декарбоксилируются при нагревании. Соответствующие превращения 1-тетразолилуксусной кислоты приводят к образованию смолистых продуктов неустоявшегося строения [70]. Эфиры этих соединений разлагаются до оксадиазолов [71].



Термолиз 1-триметилсилил-5-триметилсилиламинотетразола наряду с соответствующим карбодинимидом приводит к образованию полимерного цианамид и триметилсилилизида, не наблюдаемого в термических реакциях диарилтетразолов [47].

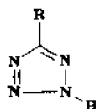
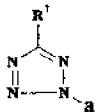
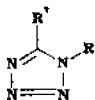
Рассмотренные выше реакции термолиза и диссоциативной ионизации 1,5-дизамещенных тетразолов, несмотря на различия в экспериментальных условиях, обнаруживают много общего.

Схема 17



Данные масс-спектрометрических исследований дают больше оснований говорить о фрагментации 1,5-дизамещенных тетразолов с азидной структурой иона. В пользу этого свидетельствуют: низкая интенсивность пиков M^+ , характерная для органических азидов; элиминирование молекулы азота N_2 ; общий характер перегруппировок 5-меркапто-тетразолов при ионизации и термолизе (схемы 11 и 12). Наконец, изомеризация в азидную структуру отвечает положению термодинамики, согласно которому повышение энергии системы смещает равновесие в состояние с более высокой энтропией.

Аналогия между реакциями диссоциативной ионизации и термоллиза производных тетразола

Соединение	Диссоциативная ионизация	Термоллиз
	$[R-C\equiv N]^+$ и HN_3 , $[M-N_2]^+$ и N_2 (схема 4)	Газовая фаза: $R-C\equiv N$ и HN_3 ; $R-CH=N=N$ и N_2 (схема 5) Реакции в растворе: $R-C\equiv N$ и HN_3 ; $R-C\equiv N-NH$ и N_2 (схема 6)
	$[M-N_2]^+$ и N_2 (схема 7)	Газовая фаза: индазолы и N_2 (схема 8). Реакция в растворе: $R^1-C\equiv N-NR$ и N_2
	$[M-N_2]^+$ и N_2 (схема 9)	Газовая фаза и растворы: карбодинимиды или 2-замещенные бензимидазолы и N_2 (схемы 14 и 15)
	Образование иона $[M-N_2S]^+$ как перегруппировочный процесс (схема 11)	Элиминирование N_2 и S как разложение продукта изомеризации и тиазтриазол (схема 12)

Это положение, справедливое и в условиях термического эксперимента, определяет направление таутомерных превращений при повышении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Независимые исследования термоллиза и МСФ тетразолов, представленные в настоящем обзоре, убедительно показывают, что образование продуктов одного и того же элементарного состава характерно для большой группы соединений этого класса. Ряд примеров подобных соответствий приведен в таблице.

В случае 5-арилтетразолов (схема 5) аналогия в поведении иона и нейтральной молекулы прослеживается на протяжении двух последовательных стадий: ион $[M-N_2]^+$ и арилдиазометан, указанные в таблице, претерпевают последующее разложение с элиминированием молекулы азота.

Выброс N_2 с образованием ионов $[M-N_2]^+$ и C,N-нитрилиминов или нитренов (схемы 8, 14, 15) является общим направлением фрагментации и термического разложения 2,5- и 1,5-дизамещенных тетразолов. Есть основания полагать, что в последнем случае этим реакциям предшествует общая перегруппировка в азидную структуру (таблица). Это доказывают, в частности, общие особенности диссоциативной ионизации и термоллиза 5-меркаптотетразолов.

Наиболее полно черты сходства проявляются в условиях термического и масс-спектрометрического эксперимента, максимально приближенных друг к другу. Не случайно поэтому, что метод импульсного газофазного термоллиза, в условиях которого химические превращения протекают исключительно по внутримолекулярному механизму, обнаруживает сходство с диссоциативной ионизацией, прослеживаемой на протяжении нескольких последовательных стадий (см. схемы 4 и 5). Для

термолиза в конденсированных средах, например в растворах, аналогия с фрагментацией ограничивается начальными стадиями разложения (см. схемы 4 и 6).

Таким образом, в разных экспериментальных условиях для одних и тех же соединений наблюдаются одни и те же реакции и даже последовательности реакций, включая скелетные перегруппировки.

Если это не случайность, а закономерность, общая для термолиза и диссоциативной ионизации любых органических соединений, то, рассматривая типовые реакции распада иона как аналоги соответствующих термических процессов (таблица), можно предсказать характер и направление химических превращений при нагревании, а на основе структурной информации, предоставляемой масс-спектрометрией, — и состав продуктов.

Результатом сформулированных положений являются:

следствие I. Возможность прогнозирования следующих мономолекулярных реакций: молекулярная изомеризация (циклизация, рециклизация, таутомерные превращения, миграция заместителей); молекулярное элиминирование (термическое разложение с образованием бирадикалов или биполярных соединений); радикальная диссоциация (реакция образования радикалов с последующим диспропорционированием или изомеризацией первичных продуктов);

следствие II. Термические реакции не ограничиваются начальной стадией. Но, так как масс-спектры первичных продуктов известны, то, применяя к ним следствие I, можно оценить последовательность мономолекулярных процессов термолиза;

следствие III. При термолизе в расплаве или растворе первичные продукты разложения могут взаимодействовать между собой, образуя соединения, построенные из структурных фрагментов, отвечающих продуктам начальной стадии разложения. Строение этих соединений можно предсказать, располагая данными о характере мономолекулярных реакций;

следствие IV. Наконец, так как энергия иона по меньшей мере на потенциал ионизации превышает энергию молекулы, участвующей в термической реакции, маловероятно, что процессы радикальной диссоциации, не наблюдаемые в масс-спектрометрии, могут протекать в более мягких условиях термолиза.

Руководствуясь вытекающими из проделанной работы следствиями, для метиларилкетазиннов, масс-спектры которых обнаруживают перегруппировки с выбросом нитрилов, были обнаружены термические реакции циклизации в производные пиррола, пиразолина, бензодиазепина, пиридазина и фталазина [62]. Сходные соображения привели к открытию термических перегруппировок аллилгидразонов в азосоединениях [72]. Близкие по характеру обобщения сформулированы для реакции Дильса—Альдера [73] и перегруппировки Вольфа в ряду diazo-кетоннов [74].

Отмеченные аналогии можно использовать для решения структурно-аналитических задач. Например, тот факт, что в перегруппировке Бекмана участвуют лишь *анти*-изомеры оксимов, позволяет ожидать, что при ионизации только эти изомеры должны проявлять реакции, характерные для амидов кислот. Этот вывод соответствует результатам работы [75].

Наконец, отмеченные успехи в прогнозировании процессов термолиза означают, что появляется возможность предсказывать масс-спектры каких-либо соединений, используя информацию о характере термических реакций.

Альтернативных подходов к решению данной проблемы масс-спектрометрия не знает.

1. Бентли Т., Джонстон Р. В кн.: Методы и достижения в физико-органической химии. М.: Мир, 1973, с. 9.
2. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. М.: Мир, 1975, с. 236.
3. Dougherty R. C. *Top. Curr. Chem.*, 1974, vol. 45, p. 93.
4. Reisch J. *Gyogyszereszet*, 1979, vol. 23, p. 401; C. A., 1980, vol. 92: 21, 180311.
5. Green M. M. *Tetrahedron*, 1980, vol. 36, p. 2187.
6. Glish G. L., Cooks R. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, p. 6720.
7. Meyerson S. *Chem. Technol.*, 1979, vol. 9, p. 560.
8. БСЭ. М.: Сов. энциклопедия, 1971, т. 1, с. 567.
9. Бенсон Ф. Р. В кн.: Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдсфильда. М.: Мир, 1969, т. 8, с. 7.
10. Builer P. H. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1977, vol. 21, p. 323.
11. Колдобский Г. И., Островский В. А., Гудаснов Б. В. *ХГС*, 1975, № 6, с. 723.
12. Колдобский Г. И., Островский В. А., Гудаснов Б. В. *ХГС*, 1980, № 7, с. 867.
13. Roumestant M. L., Vialefant R., Elguero J., Jacquer R. *Tetrah. Lett.*, 1969, N 6, p. 495.
14. Elguero J., Marzin C., Roberts J. D. *J. Org. Chem.*, 1974, vol. 39, p. 357.
15. Launsbury J. B. *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 63, p. 721.
16. Kaufman M. H., Ernsberger F. M., McEwan W. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, vol. 78, p. 4197.
17. Krugh W. D., Gold L. P. *J. Mol. Spectr.*, 1974, vol. 49, p. 423.
18. Forkey D. M., Carpenter W. R. *Org. Mass Spectrom.*, 1969, vol. 2, p. 433.
19. Ottig W. *Chem. Ber.*, 1956, Bd 89, S. 2887.
20. Brady L. E. *J. Heterocycl. Chem.*, 1970, vol. 7, p. 1223.
21. Fraser R. R., Mague K. E. *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, p. 2855.
22. Gleiter R., Rettig W., Wentrup C. *Helv. Chim. Acta*, 1974, vol. 57, p. 2111.
23. Antonova A., Herzsuh R., Hauptman S. *Z. Chem.*, 1977, Bd 17, S. 65.
24. Könnicke A., Lippmann E. *Org. Mass Spectrom.*, 1976, vol. 11, p. 167.
25. Мальцева Г. А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
26. Зырянов В. А. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1979.
27. Ключев Н. А., Истратов Э. Н., Хмельницкий Р. А., Субоч В. П., Русинов В. Л., Зырянов В. А. *ЖОРХ*, 1977, т. 13, с. 1501.
28. Ключев Н. А., Истратов Э. Н., Хмельницкий Р. А., Зырянов В. А., Русинов В. Л., Постовский И. Я. *ЖОРХ*, 1977, т. 13, с. 2218.
29. Lieber E., Enkoji T. *J. Org. Chem.*, 1961, vol. 21, p. 4472.
30. Huisgen R., Sauer J., Seidel M. *Ann.*, 1968, Bd 654, S. 146.
31. Markgraf J. H., Brown S. H., Kaplinsky M. W., Peterson R. G. *J. Org. Chem.*, 1964, vol. 29, p. 2629.
32. Шегал И. Л., Ермишев А. Ю., Станковкина К. В. В кн.: Синтез, свойства и использование тетразола, тетрамина и их производных. Свердловск, 1977, с. 10.
33. Lippmann E., Könnicke A., Beyer G. *Monatsh. Chem.*, 1975, Bd 106, S. 437.
34. Lippmann E., Könnicke A. *Z. Chem.*, 1976, Bd 16, S. 90.
35. Wentrup C., Dameris A., Reichen W. *J. Org. Chem.*, 1978, vol. 43, p. 2037.
36. Huisgen R., Aufderhaar E., Walbillich G. *Ber.*, 1965, Bd 98, S. 1476.
37. Soon-Yung Hong, Baldwin J. E. *Tetrahedron*, 1968, vol. 24, p. 3787.
38. Hoffman R., Woodward R. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 2045.
39. Huisgen R. *Angew. Chem.*, 1960, Bd 72, S. 359.
40. Huisgen R. *Angew. Chem.*, 1963, Bd 75, S. 604.
41. Huisgen R. *Angew. Chem.*, 1963, Bd 75, S. 742.
42. Хьюгсен Р. Усп. химии, 1966, т. 35, с. 150.
43. Grigg R., Kemp J., Thompson N. *Tetrah. Lett.*, 1978, N 31, p. 2827.
44. Könnicke A., Dörre P., Lippmann E. *Tetrah. Lett.*, 1978, N 24, p. 2071.
45. Ruccia M., Vivona H., Cusmano G. *J. Heterocycl. Chem.*, 1978, vol. 15, p. 293.
46. Kner J. C., Sheppard W. A. *J. Org. Chem.*, 1967, vol. 32, p. 3580.
47. Birkofer L., Ritter A., Richter P. *Chem. Ber.*, 1963, Bd 96, S. 2750.
48. Зырянов В. А., Ключев Н. А., Русинов В. Л., Постовский И. Я., Беликов А. Б., Гусев Л. Ф. *ХГС*, 1980, № 4, с. 558.
49. Соловьев С. А., Хмельницкий Р. А., Терентьев П. Б., Ключев Н. А., Зинченко Е. Я. *Изв. ТСХА*, 1975, № 3, с. 209.
50. Antonova A., Borsdorf R., Herrschun R., Fischer G. *J. pr. Chem.*, 1973, Bd 315, S. 315.
51. Lippmann E., Höster H., Antonova A. *J. Signal. AM*, 1974, Bd 2, S. 209.
52. Könnicke A., Lippmann E., Kleirpenter E. *Z. Chem.*, 1975, Bd 15, S. 402.
53. Löster H., Herrschuh R., Lippmann E. *Org. Mass Spectrom.*, 1980, vol. 15, p. 167.
54. Holm A. *J. Org. Chem.*, 1978, vol. 43, p. 4816.
55. Bach F. L., Karlner J., van Lear G. E. *Chem. Comm.*, 1969, vol. 1, p. 1110.
56. Plenhiwick J. *Tetrah. Lett.*, 1978, N 4, p. 399.
57. Gilchrist T. L., Moody C. J., Rees C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, N 7, p. 1871.

58. Gilchrist T. L., Gordon P. F., Pipe D. F., Rees C. W. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, N 8, p. 2303.
59. Smith P., Lean E. J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 4647.
60. Vaughan J., Smith P. J. Org. Chem., 1958, vol. 23, p. 1909.
61. Ключев Н. А., Шурухин Ю. В., Кончик В. А., Грандберг И. И., Русинов В. Л., Зырянов В. А., Постовский И. Я. ХГС, 1980, № 2, с. 265.
62. Шурухин Ю. В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1983.
63. Семенов В. П., Студеников А. Н., Потехин А. А. ХГС, 1978, № 3, с. 291.
64. Семенов В. П., Студеников А. Н., Потехин А. А. ХГС, 1979, № 5, с. 579.
65. Горяинова Г. Ф., Ершов Ю. А., Лифшиц Р. М. ХВЭ, 1975, т. 2, с. 99.
66. Abramovitch R. A., Davis B. A. Chem. Rev., 1964, vol. 64, p. 149.
67. Behringer H., Fischer H. J. Chem. Ber., 1961, Bd 94, S. 1572.
68. Behringer H., Fischer H. J. Chem. Ber., 1961, Bd 94, S. 2562.
69. Boyer J. H., McCane D. I., McCarville A. T., Tweedie L. L. J. Amer. Chem. Soc. 1953, vol. 75, p. 5298.
70. Jacobson C. R., Amstutz E. D. J. Org. Chem., 1956, vol. 21, p. 311.
71. Moriarty R. M., Serridge P. J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 1534.
72. Исидоров В. А., Иоффе Б. В., Зенкевич И. Г. ДАН, 1976, т. 230, с. 605.
73. Teisuji K. J. Pharm. Soc. Japan, 1981, vol. 101, p. 1.
74. Лебедев А. Т. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1982.
75. R. Krishna Mohon Rao Kallury, Matatmaja Rao P. L. K. Org. Mass Spectrom 1977, vol. 12, p. 411.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550

Поступило 21 V 198

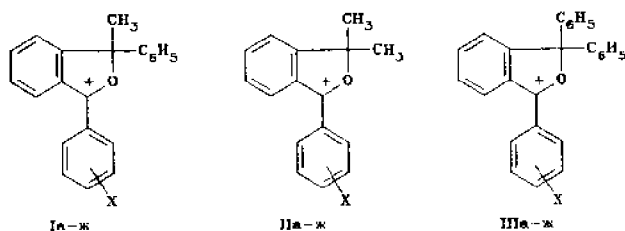
УДК 547.728.2:543.422.6':541.132

Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова

УСТОЙЧИВОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 3-МЕТИЛ-3-ФЕНИЛ-1-АРИЛФТАЛИЛИЕВЫХ ИОНОВ

Показано, что 3-метил-3-фенил-1-арилфталилиевые ионы более стабильны, чем 3,3-дифенил-, но менее стабильны, чем 3,3-диметил-1-арилфталилиевые ионы. Обсуждается влияние заместителей у $C_{(3)}$ и $C_{(1)}$ на устойчивость и спектральные характеристики фталилиевых ионов.

В предыдущей работе [1] при изучении кислотно-основных превращений 3,3-дизамещенных 1-арилфталилиевых ионов нами было установлено, что заместители в положении 3, структурно отдаленные от реакционного центра, в результате индукционного эффекта существенно влияют на стабильность ионов. Хотя изученные ранее фталилиевые ионы отличались друг от друга электронным и пространственным строением заместителей у $C_{(3)}$, однако в каждом соединении оба заместителя были одинаковы. Для получения более подробной информации о характере влияния заместителей в положении 3 нам представлялось интересным изучить устойчивость и спектральные характеристики серии фталилиевых ионов, содержащих у $C_{(3)}$ одновременно различные по своей природе заместители, например, метильную и фенильную группировки (Ia—ж), и сопоставить полученные данные с описанными для модельных серий соединений IIa—ж и IIIa—ж.

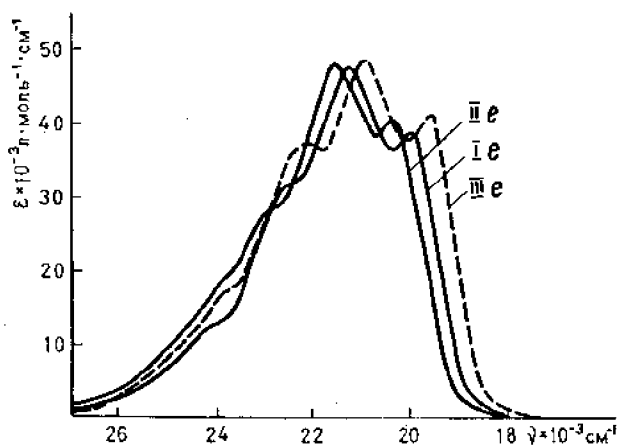


I—III а X=H; б X=*p*-CH₃; в X=*m*-CH₃; г X=*p*-CH₃O;
д X=*p*-Cl; е X=*p*-(CH₃)₂N; ж X=*p*-(C₂H₅)₂N

С этой целью реакцией 3-метил-3-фенилфталида с арилмагнийгалогенидами и последующим действием хлорной кислоты были получены соответствующие перхлораты Ia—ж, содержащие 3-метил-3-фенил-1-арилфталилиевые катионы Ia—ж.

Циклическое строение катионов Ia—ж и наличие в них карбеннево-оксониевой группировки подтверждено электронной спектроскопией: кривые поглощения изучаемых катионов подобны по характеру кривым поглощения катионов IIa—ж [2] и IIIa—ж [3] (рисунок). Длинноволновые максимумы в спектрах Ia—ж батохромно смещены по сравнению с максимумами поглощения 3,3-диметил- и гипсохромно — по сравнению с максимумами поглощения 3,3-дифенил-1-арилфталилиевых катионов с теми же заместителями у $C_{(1)}$ и близки к рассчитанным значениям, представляющим среднеарифметическое из величин $\lambda_{\max}$ для катионов IIa—ж и IIIa—ж.

Для катионов, содержащих в положении 1 электронодонорные заместители, имеет место следующая корреляционная зависимость между вод-



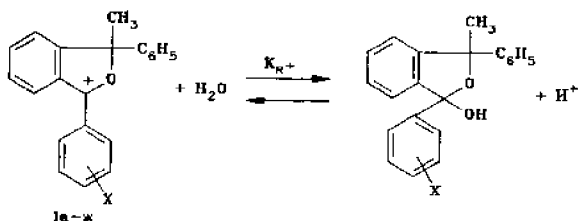
Спектры поглощения (в CH_3COOH) катионов.

новыми числами, отвечающими λ_{max} , и σ^+ -константами Брауна—Окамото ($n=5$, $r=0,995$):

$$\tilde{\nu} = 4,88 (\pm 0,28) \times 10^3 \sigma^+ + 2,88 (\pm 0,05) \times 10^4.$$

Сопоставление величины тангенса угла наклона прямой в исследуемой серии катионов с аналогичными величинами для катионов IIa—ж ($\text{tg } \alpha = 4,86 \times 10^3$) и IIIa—ж ($\text{tg } \alpha = 4,85 \times 10^3$) [3] показывает, что и в данном случае влияние заместителей у $\text{C}_{(1)}$ на положение длинноволновой полосы, обусловленной поглощением фталилиевого катиона, не зависит от природы заместителей у $\text{C}_{(3)}$.

В качестве критерия относительной устойчивости 3-метил-3-фенил-1-арилфталилиевых катионов, как и в предыдущих работах, использованы величины $\text{p}K_R$, характеризующие положение кислотно-основного равновесия:



Определенные спектрофотометрически [4] значения $\text{p}K_R$ катионов Ia—ж представлены в табл. 1, где для сравнения приведены также $\text{p}K_R$ катионов IIa—ж и IIIa—ж.

Из данных таблицы видно, что $\text{p}K_R$ исследуемых катионов Ia—ж существенно зависят от характера заместителя в положении 1, причем наиболее эффективно влияют заместители, содержащие электронодонорные группировки, способные к сопряжению с реакционным центром [$p\text{-CH}_3\text{O}$, $p\text{-(CH}_3)_2\text{N}$, $p\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$]. Катионы Iг,е,ж характеризуются более высокими значениями $\text{p}K_R$, а следовательно, и большей стабильностью по сравнению с Ia.

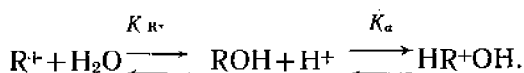
Как и следовало ожидать, 3-метил-3-фенил-1-арилфталилиевые катионы оказались более стабильны, чем 3,3-дифенил-, но менее стабильны, чем 3,3-диметил-1-арилфталилиевые катионы. Однако экспериментально определенные величины $\text{p}K_R$ во всех случаях обнаруживают превышающие погрешности определений отклонения от среднеарифметических

Константы кислотно-основного превращения катионов Ia—ж—IIa—ж

Катион	λ_{max} , нм (lg ϵ)	pK_{R^+} (pK_a)	Катион	pK_{R^+} (pK_a)	Катион	pK_{R^+} (pK_a)
Ia	344 (4,45)	$-2,85 \pm 0,05$	IIa	$-1,77$ [5]	IIIa	$-3,74$ [8]
Iб	368 (4,50)	$-1,91 \pm 0,04$	IIб	$-0,76$ [6]	IIIб	$-2,74$ [3]
Iв	346 (4,44)	$-2,58 \pm 0,06$	IIв	$-1,48$ [6]	IIIв	$-3,21$ [3]
Iг	403 (4,66)	$-0,60 \pm 0,03$	IIг	$+0,56$ [5]	IIIг	$-1,06$ [3]
Id	363 (4,53)	$-3,47 \pm 0,04$	IIд	$-2,18$ [7]	IIIд	$-4,12$ [3]
Ie	500 (4,58)	$+3,58 \pm 0,02$ ($+3,67 \pm 0,10$)	Ile	$+4,94$ [2] ($+4,50$)	IIIe	$+2,98$ [9] ($+3,17$)
Iж	502 (4,67)	$+3,99 \pm 0,01$ ($+4,59 \pm 0,01$)	IIж	$+5,14$ [2] ($+5,74$)	IIIж	$+3,33$ [9] ($+4,40$)

значений pK_{R^+} для катионов IIa—ж и IIIa—ж. Несоблюдение принципа аддитивности, возможно, связано с сольватационными эффектами, поскольку pK_{R^+} для катионов IIa—д определяли в серной кислоте, а для катионов Ia—д и IIIa—д, вследствие плохой растворимости соединений в серной кислоте, — в муравьиной. Зависимость устойчивости карбениевых ионов от среды отмечали и авторы работы [10] на примере замещенных триарилкарбенных ионов, сходных по механизму реакции поляризации с изучаемыми в настоящей работе фталилиевыми катионами.

Катионы Ie, ж содержат группы $N(Alk)_2$, способные к солеобразованию. Для подобных соединений при определенных значениях pH в растворах устанавливается равновесие не только между карбокатионами R^+ и карбинольными основаниями ROH, но и между основанием ROH и оксиаммониевыми ионами HR^+OH :



В работах [11, 12] подробно изучены кислотно-основные превращения аминотриарилкарбинолов и предложена методика определения констант K_{R^+} и K_a . Определенные в настоящей работе величины pK_a , характеризующие основность диалкиламиногрупп в Ie, ж, также приведены в табл. 1.

Влияние заместителей у $C_{(1)}$ на стабильность катионов Ia—ж может быть количественно оценено с помощью следующего корреляционного уравнения ($n=7$, $r=0,998$):

$$\lg K_{R^+} = 3,68 (\pm 0,14) \cdot \sigma^+ + 3,00 (\pm 0,28).$$

Реакционная константа ρ в данной серии соединений практически не отличается от подобных величин в сериях соединений IIa—ж ($\rho=3,62$) и IIIa—ж ($\rho=3,74$) [3]. Это свидетельствует о том, что чувствительность катионов указанных серий к влиянию заместителей у $C_{(1)}$ не зависит от природы заместителей в положении 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные характеристики перхлоратов 3-метил-3-фенил-1-арилфталилиев в 90% $HCOOH$ (I'a—д) и в ледяной CH_3COOH (I'e, ж) сняты на спектрофотометре Spersord UV-vis. Исходный 3-метил-3-фенилфталид получен по [13].

Характеристики синтезированных перхлоратов I'a—ж даны в табл. 2.

Синтез перхлоратов I'a—ж (общая методика). К раствору арилмагнийбромида (из 6,25 ммоль магния и 6,25 ммоль арилбромида в 5 мл безводного ТГФ) добавляют по каплям раствор 0,7 г (3,13 ммоль) 3-метил-3-фенилфталида в 10 мл абсолютного

Характеристики перхлоратов I'a—ж

Соединение	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
		С	Н	Cl		С	Н	Cl	
I'a	145—147	65,8	4,5	9,3	$C_{21}H_{17}ClO_5$	65,5	4,5	9,2	54
I'б	155—157	65,9	5,0	9,2	$C_{22}H_{19}ClO_5$	66,2	4,8	8,9	76
I'в	141—143	65,9	5,0	9,1	$C_{22}H_{19}ClO_5$	66,2	4,8	8,9	67
I'г	172—174	63,4	4,9	8,3	$C_{22}H_{19}ClO_5$	63,7	4,6	8,5	68
I'д	139—141	59,8	4,2	16,8	$C_{21}H_{15}Cl_2O_5$	60,1	3,8	16,9	31
I'е	224—226	64,3	5,2	8,0	$C_{23}H_{22}ClNO_5$	64,5	5,2	8,3	71
I'ж	151—153	65,5	5,9	7,5	$C_{25}H_{26}ClNO_5$	65,8	5,8	7,8	55

эфира. Реакционную смесь перемешивают 0,5 ч при комнатной температуре, затем 1 ч при нагревании на водяной бане. После охлаждения выливают на лед, разлагают разбавленной, 1:4, HCl (I'a—д) или 10% водным раствором $(NH_4)_2SO_4$ (I'е, ж) и обрабатывают 50 мл эфира. Эфирный слой отделяют, промывают водой, высушивают $MgSO_4$. После удаления растворителя маслообразный продукт растворяют в 5 мл горячей ледяной уксусной кислоты (I'a—д) или 100 мл эфира (I'е, ж) и добавляют 2 мл 57% $HClO_4$. Через 1 сут кристаллические осадки фильтруют и кристаллизуют из ледяной CH_3COOH (перхлораты I'a—е) или из смеси уксусная кислота—эфир (перхлорат I'ж).

Определение pK_R . Для определения pK_R используют перхлораты I'a—ж. В случае перхлоратов I'a—д применяют водные растворы муравьиной кислоты, которые готовят разбавлением 99,7% $HCOOH$ (ч.д.а.) бидистиллированной водой. Концентрацию определяют титрованием 0,1 н. раствором $NaOH$ с точностью 0,1%. В случае перхлоратов I'е, ж используют 0,1 М цитратные буферные растворы с различными значениями pH [14]. Концентрации рабочих растворов перхлоратов $(2-3) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Оптическую плотность определяют на аналитической длине волны, соответствующей λ_{max} (табл. 1) (предварительно было установлено, что оксифталаты в этой области спектра не поглощают). Расчет констант для катионов I'a—д и I'е, ж осуществляют соответственно по формулам

$$pK_R = H_R + \lg D/(D_0 - D),$$

$$(c \cdot l \cdot \epsilon - D)/D = K_R \cdot (1/a_H) + K_R/K_a,$$

где H_R — функция кислотности водных растворов $HCOOH$ [15]; D — оптическая плотность раствора в кислоте данной концентрации или pH; D_0 — значение оптической плотности, которое оставалось постоянным при дальнейшем повышении концентрации кислоты; c — исходная концентрация перхлората, моль/л; l — толщина слоя, см; ϵ — молярный коэффициент поглощения перхлоратов I'е, ж на λ_{max} (табл. 1) в ледяной уксусной кислоте; a_H — активность водородных ионов. Оптическую плотность растворов соединений I'a—д измеряют непосредственно после их приготовления, соединений I'е, ж — через 1 сут. Для каждого соединения проводили по 5—7 определений при различных концентрациях кислоты или pH. Обработку экспериментальных данных осуществляли по методу наименьших квадратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опарин Д. А., Мелентьева Т. Г., Павлова Л. А. ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 629.
2. Опарин Д. А., Мелентьева Т. Г., Павлова Л. А. ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 1050.
3. Опарин Д. А., Мелентьева Т. Г., Павлова Л. А. ЖОрХ, 1981, т. 17, с. 2221.
4. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., Л.: Химия, 1964. 178 с.
5. Мелентьева Т. Г., Павлова Л. А. ЖОХ, 1965, т. 35, с. 1739.
6. Fabrycy A., Glinka H. Zesz. nauk. Politechn. Szczecinskiej, Chemia, 1967, t. 7, s. 37; РЖХ, 1968, 11Ж268.
7. Fabrycy A., Glinka H. Roczn. Chem., 1967, t. 41, s. 77; РЖХ, 1967, 21Б1029.

8. Павлова Л. А., Самарцева И. В. ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 1785.
9. Опарин Д. А., Заводник И. Б., Мелентьева Т. Г., Павлова Л. А. Реакц. способн. орг. соед., 1980, т. 17, с. 109.
10. Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans W. L., Peterson H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 2344.
11. Павлова М. П., Синев В. В., Гинзбург О. Ф. Реакц. способн. орг. соед., 1977, т. 14, с. 211.
12. Гинзбург О. Ф., Синев В. В., Павлова М. П. ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1887.
13. Ostersetzer A. Monatsh. Chem., 1913, Bd 34, S. 795.
14. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979, с. 306.
15. Stewart R., Mathews T. Canad. J. Chem., 1960, vol. 38, p. 602.

Отдел регуляции обмена веществ
АН Белорусской ССР, Гродно 230009
Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета, Ленинград 198013

Поступило 3 II 1984
После переработки 22 I 1985

УДК 547.735'569.2:542.952

Н. В. Федоров, М. В. Шевченко, А. В. Анисимов, Е. А. Викторова

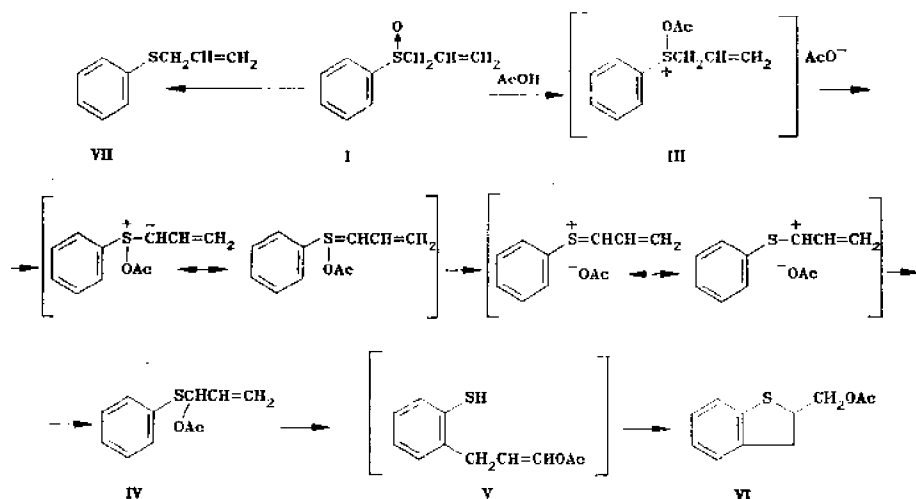
ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛАРИЛСУЛЬФОКСИДОВ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПУММЕРА

В присутствии уксусной кислоты аллилфенилсульфоксид образует α -ацетоксиналлилфенилсульфид и 2-ацетоксиметил-2,3-дигидробензотиофен, а аллил-1-нафтилсульфоксид в тех же условиях дает 2-метил-2,3-дигидронафто[1,2-*b*]тиофеноксид.

Из известных случаев [1—6] перегруппировки Пуммерера непредельных сульфоксидов в α -ацетоксизамещенные сульфиды лишь в работах [5, 6] описано превращение сульфоксидов, в молекулу которых входят ароматическая и непредельные группировки. Между тем, превращения сульфоксидов такого строения по типу перегруппировки Пуммерера с последующей [3,3]сигматропной перегруппировкой могут служить методом синтеза различных сернистых гетероциклических соединений, содержащих в гетероцикле функциональные группы [5].

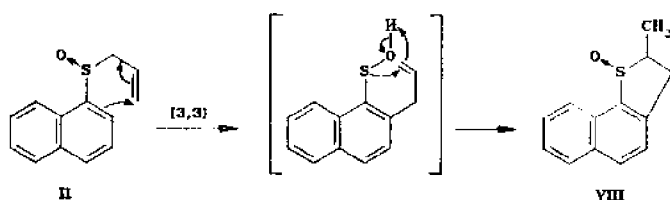
Мы осуществили перегруппировку аллилфенилсульфоксида (I) и аллил-1-нафтилсульфоксида (II) при 130° в присутствии ледяной уксусной кислоты, т. е. в условиях, при которых возможно протекание перегруппировки Пуммерера и тио-кляйзеновской перегруппировки.

Из реакционной смеси, полученной при превращениях соединения I, были выделены α -ацетоксиналлилфенилсульфид (IV), 39%, 2-ацетоксиметил-2,3-дигидробензотиофен (VI), 5%, и аллилфенилсульфид (VII), 11%. Образование соединений IV и VI указывает на поэтапность превращения сульфоксида I, на первом этапе которого происходят перегруппировка Пуммерера с последующим превращением аллилфенилсульфида IV по схеме согласованного [3,3]сигматропного сдвига в промежуточный тиол V и его циклизация в дигидробензотиофен VI:



Образование сульфида VII, по-видимому, связано с частичным восстановлением сульфоксида I.

При перегруппировке сульфоксида II единственным продуктом реакции являлся 2-метил-2,3-дигидронафто[1,2-*b*]тиофен-1-оксид (VIII), 63%:



Предположение об образовании соединения подобной структуры при перегруппировке аллил-2-нафтилсульфида высказывалось ранее [5]. Появление соединения VIII при перегруппировке сульфоксида II и отсутствие соответствующего α -ацетоксипаллил-1-нафтилсульфида свидетельствуют о предпочтительности превращения соединения II по схеме [3,3]-сигматропного сдвига по сравнению с перегруппировкой Пуммерера. Такой ход реакции связан с большей подвижностью π -электронов, входящих в электронную систему нафталинового кольца и участвующих в построении шестичленного переходного состояния [3,3]сигматропной перегруппировки по сравнению с подвижностью π -электронов бензольного кольца в соединении I. Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами для тиио-кляйзенсовской перегруппировки различных аллиларилов [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР снимали на спектрометре Varian T-60 в CCl_4 , внутренний стандарт — ТМС; ИК спектры — в пленке на приборе ИКС-22. Хромато-масс-спектры измеряли на приборе Finnigan MAT-112S при ионизирующей энергии 80 эВ со стеклянной капиллярной колонной ($l=25$ м, $d=0,25$ см) OV-101 в изотермическом режиме при 210° .

Исходные аллилфенил и аллилнафтилсульфиды получали по методике [8] действием бромистого аллила на соответствующие тиолаты. Сульфоксиды I и VII синтезировали окислением соответствующих сульфидов перекисью водорода в уксусной кислоте [9], выход 97–98%.

Перегруппировку сульфоксидов проводили в безводном *o*-ксилоле в атмосфере аргона при 130° в течение 5 ч. Мольное соотношение исходных веществ сульфоксид—ледяная уксусная кислота 1:2. По окончании реакции *o*-ксилол и остатки уксусной кислоты отгоняли из реакционной смеси. Чистоту исходных соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol. Выделение и очистку продуктов реакции проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля 40/100 мк в системе гексан— CCl_4 —эфир, 40:43:10.

Аллилфенилсульфоксид (I). Т. кип. $109\text{--}111^\circ$ (2 мм), n_D^{20} 1,5843. ИК спектр: 1040 см^{-1} ($\text{S}=\text{O}$). Спектр ПМР: 3,50 (2H, д, SCH_2); 5,31 (3H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7,48 м. д. (5H, м, аром.). Масс-спектр*: 166 (M^+ , 1), 150 (1), 125 (77), 117 (27), 109 (10), 97 (13), 77 (26), 41 (100).

Аллил-1-нафтилсульфоксид (II). Т. кип. $85\text{--}87^\circ$ (2 мм), n_D^{20} 1,6362. ИК спектр: 1030 см^{-1} ($\text{S}=\text{O}$). Спектр ПМР: 3,61 (2H, д, SCH_2); 5,39 (3H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7,7 м. д. (7H, м, аром.).

α -Ацетоксипаллилфенилсульфид (IV). Выход 28%. ИК спектр: 1730 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР: 2,1 (3H, с, CH_3); 4,59 (2H, д, $=\text{CH}_2$); 5,80 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,68 (1H, д, $\text{S}-\text{CH}$); 7,30 м. д. (5H, м, аром.). Масс-спектр: 208 (M^+ , 15), 165 (8), 152 (20), 149 (10), 147 (21), 137 (9), 110 (52), 99 (9), 77 (90), 43 (100).

2-Ацетоксиметил-2,3-дигидробензотиофен (VI). Выход 4%. Спектр ПМР: 1,22 (2H, д, CH_2O); 2,10 (3H, с, CH_3); 3,51 (3H, м, CHCH_2); 7,49 м. д. (4H, м, аром.). Масс-спектр: 208 (M^+ , 20), 148 (86), 135 (100), 91 (33), 43 (77).

2-Метил-2,3-дигидронафто[1,2-*b*]тиофен-1-оксид (VIII). Выход 63%. ИК спектр: 1040 см^{-1} ($\text{S}=\text{O}$). Спектр ПМР: 1,48 (3H, д, CH_3); 3,39 (2H, м, CH_2); 4,05 (1H, кв, CH); 7,40 м. д. (6H, м, аром.).

* Здесь и далее приведены для пиков ионов величины m/z и в скобках относительная интенсивность в % к максимальному.

1. Parham W. E., Bhavsar H. D. J. Org. Chem., 1963, vol. 28, p. 2686.
2. Johnson C. R., Sharp I. C., Phillips W. G. Tetrah. Lett., 1967, vol. 24, p. 5299.
3. Oae S., Numata T. Tetrah. Lett., 1967, vol. 32, p. 2641.
4. Kise M., Oae S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, vol. 43, p. 1421.
5. Majumdar K. C., Thyagarajan B. S. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1972, № 2, p. 83.
6. Makisumi L., Takada S., Matsukara J. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1974, № 20, p. 850.
7. Аухариева Р. Г., Данилова Т. А., Анисимов А. В., Викторова Е. А. Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия, 1982, т. 23, с. 50.
8. Hurd C., Greengard H. J. Amer. Chem. Soc., 1930, vol. 52, p. 3356.
9. Караулова Е. Н., Бардина Т. А., Гальперн Г. Д., Бобруйская Т. С. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 480.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 117234

Поступило 10 VII 1984

УДК 543.422:547.753'785.5'787.3

К. Б. Петрушенко, В. К. Турчанинов, А. И. Вокин, А. Ф. Ермиков,
Ю. Л. ФроловЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КАТИОН-РАДИКАЛОВ.
ГЕТЕРОАНАЛОГИ ИНДЕНА

Методом наносекундного лазерного фотовозбуждения исследованы электронные спектры поглощения катион-радикалов гетероаналогов индена. На основании данных абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии проведено отнесение полос электронного поглощения катион-радикалов в области 450—650 нм.

Ранее [1] нами методом наносекундного импульсного фотовозбуждения исследована видимая часть спектров электронного поглощения катион-радикалов индена (I), индола (II), 1-этилиндола (III), 2-метилиндола (IV), 1-метилбензимидазола (V), 2-этилиндазола (VI) и бензоксазола (VII). Обнаружено, что эти частицы характеризуются поглощением в области 450—650 нм. Из общих соображений следует, что в случае катион-радикалов бензоксазола, индазола (VIII), бензимидазола (IX) и их производных (т. е. гетероциклических систем, содержащих пиридиновый атом азота) в данном спектральном диапазоне могут появляться два типа электронных переходов, а именно $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -типов. По данным [1], полосы поглощения в области 450—650 нм соответствуют только $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Это отнесение основано на их достаточно высокой интенсивности в максимуме поглощения ($\lg \epsilon > 3$) и bathochromном сдвиге этих полос при увеличении размеров π -системы. Более детальная информация о природе (а также и о положении) длинноволновых переходов может быть получена при совместном использовании результатов электронной спектроскопии катион-радикалов и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) их материнских молекул.

Возможности ФЭС в этом отношении продемонстрированы в ряде исследований, которые частично рассмотрены в работе [2]. Основанием для сопоставления данных спектральных методов служит тот факт, что разность между первым и последующими потенциалами ионизации нейтральной молекулы позволяет предсказать энергию ($h\nu_{кр}$) электронного возбуждения определенного ($\bar{X} \rightarrow \bar{A}$ и др. [3]) дублетного состояния катион-радикала (рис. 1). Естественно, точного соответствия трудно ожидать прежде всего из-за различия равновесных конфигураций основного состояния катион-радикала и материнской молекулы, а также из-за различия фазовых состояний, в которых чаще всего проводятся соответствующие эксперименты [2]. Тем не менее далее будет показано, что для индена и его гетероаналогов (плоских гетероароматических систем) метод ФЭС позволяет определить и энергию, и тип расположенных в видимой области полос поглощения их катион-радикалов.

В связи с тем, что для соединений III, V и VI отсутствует информация об энергетических зазорах между занятыми молекулярными орбиталями (МО), были исследованы фотоэлек-

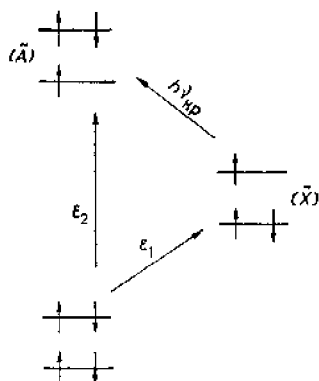


Рис. 1. Энергии, соответствующие фотоэлектронному спектру молекулы (ϵ_1 , ϵ_2) и длинноволновому переходу ($h\nu_{кр}$) в спектре ее катион-радикала.

Условное отнесение и потенциалы ионизации соединений III, V и VI

Соединение	Условное отнесение	Потенциалы ионизации, эВ	Соединение	Условное отнесение	Потенциалы ионизации, эВ	Соединение	Условное отнесение	Потенциалы ионизации, эВ
III	π_5^*	7,55	V	π_5	8,36	VI	π_5	7,85
	π_4	8,15		π_4	8,62		π_4	8,75
	π_3	9,57		π_3	10,44		π_3	9,99
					(9,93)**			(9,99)**

* Нумерация от первой занятой МО (π_5).

** Потенциал ионизации неподеленной электронной пары азота.

тронные спектры этих молекул. Отнесение переходов в ФЭС соединений III, V и VI основано на линейной корреляции с соответствующими энергиями в ФЭС незамещенных соединений II, VIII и IX [4, 5] и с энергиями электронных переходов ($h\nu_{\text{па}}$) в спектрах донорно-акцепторных комплексов (табл. 1). Следует отметить, что для донорно-акцепторных комплексов соединений II—V с сильными акцепторами электрона наблюдаются две полосы переноса заряда (ППЗ), энергии которых коррелируются с двумя первыми потенциалами ионизации (рис. 2)*. В случае более слабых доноров электрона (например IX) и (или) слабых π -кислот коротковолновая ППЗ сильно перекрывается со спектром используемого акцептора электрона и ее энергия не может быть надежно определена.

В табл. 2 приведены величины энергетического зазора между первой (π_5) и третьей (π_3) занятыми МО π -типа ($\Delta\epsilon_{\pi_5, \pi_3}$) обсуждаемых соединений и энергии длинноволнового максимума поглощения в спектре их катион-радикалов. Сопоставление результатов показывает, что в пре-

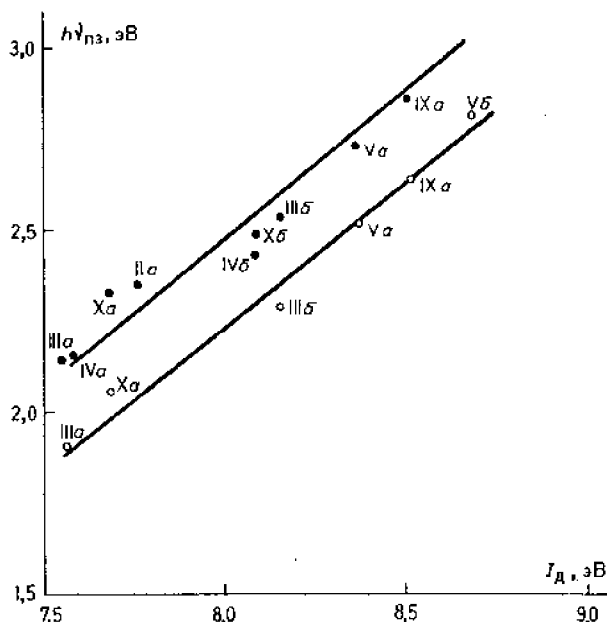


Рис. 2. Зависимость энергии перехода с переносом заряда донорно-акцепторных комплексов хлорапила (●) и 7,7,8,8-тетрацианохиноидиметана (○) от первого (a) и второго (б) потенциалов ионизации гетероаналогов индена (X — карбазол [6]).

* Положение максимумов ППЗ определено с помощью анализа формы полосы аналогично [6].

Величины энергетических зазоров между занятыми МО нейтральной молекулы и энергии длинноволновых переходов в спектре их катион-радикалов (ацетонитрил)

Соединение	$\Delta\epsilon \pi_5-\pi_3 \pm 0,05^* \text{ эВ}$	$h\nu_{\text{кр}} \pm 0,03 \text{ эВ}$
I	2,15** [4]	2,18
II	2,09 [4]	2,11
III	2,02	2,09
IV	2,14** [7]	2,31
V	2,08 (1,57)	2,09
VI	2,14 (2,14)	2,09
VII	2,42** [4] (1,72)	2,45
VIII	2,09** [4] (2,09)	2,10
1-Метилиндол	2,10** [7]	2,05 [8]
Бензотрифен	1,89** [7]	1,94***

* В скобках дана разность потенциалов ионизации π_5 -МО и неподеленной электронной пары атома азота.

** Для соединений I, II, VII, VIII и бензотрифена приведена разность вертикальных потенциалов ионизации, для IV и 1-метилиндол — разность адиабатических потенциалов ионизации.

*** Широкая полоса, простирающаяся в область $\lambda > 650$ нм. Данные по наблюдаемому максимуму.

делах экспериментальной ошибки $h\nu_{\text{кр}}$ совпадает с $\Delta\epsilon \pi_5-\pi_3$. Таким образом, в интервале 450—650 нм спектр поглощения катион-радикалов индена и его гетероаналогов обусловлен возбуждением электрона с глубоко лежащей заполненной π_3 -МО на частично занятую π_5 -МО. Переходы, вызываемые возбуждением электронов π_4 -МО, и $n \rightarrow \pi^*$ -переходы в спектрах катион-радикалов соединений V и VII расположены, вероятно, в ИК области спектра. Возможно, что в случае индазолов полоса поглощения, обусловленная $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, перекрывается с расположенной в той же спектральной области, но более интенсивной $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосой.

В заключение авторы выражают признательность В. Ф. Сидоркину за интерес к работе и полезные дискуссии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения катион-радикалов индазола и бензотрифена в видимой области получены методом лазерного фотолиза при взаимодействии фотовозбужденных хинонов с этими соединениями в ацетонитриле. Полосы переноса заряда комплексов исследуемых соединений с *n*-хлоракилом и 7,7,8,8-тетрацианохиноидиметаном в диоксане зарегистрированы на Spexord M-40. Фотозлектронные спектры получены на электронном спектрометре ЭС-3201. Для возбуждения использована резонансная полоса He(I) (21,21 эВ). Измерения проведены в температурном интервале 60—120°. Шкала энергии калибрована по первым потенциалам ионизации Ag (15,76 эВ) и хлорбензола (9,06 эВ). Ошибка при определении потенциалов ионизации для первых четырех фотозлектронных полос составляет 0,05 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрушенко К. Б., Вокин А. И., Турчаников В. К., Байкалова Л. В., Еськова Л. А., Фролов Ю. Л. ТЭХ, 1984, т. 20, с. 323—328.
2. Zahradnic R., Carsky P., Slanina Z. Coll., 1973, vol. 38, p. 1886.
3. Бейкер А., Беттеридж Д. Фотозлектронная спектроскопия. М.: Мир, 1975, с. 43.
4. Palmer M. H., Kennedy S. M. F. J. Mol. Struct., 1978, vol. 43, p. 203.
5. Palmer M. H., Kennedy S. M. F. J. Chem. Soc., Perkin 2, 1974, N 15, p. 1893.
6. Филимонова И. Л. Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1981.
7. Gusten H., Klasinc L., Ruscic B. Z. Naturf., 1976, Bd 81a, S. 1051.
8. Bazin M., Hasselemann C., Lausriat G., Santus R., Walrant P. Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 36, p. 505.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск 664033

Поступило 22 III 1984

УДК 547.869.2'567:543.51

В. И. Высоков, Г. Б. Афанасьева, О. Н. Чупахин, Н. А. Ключев

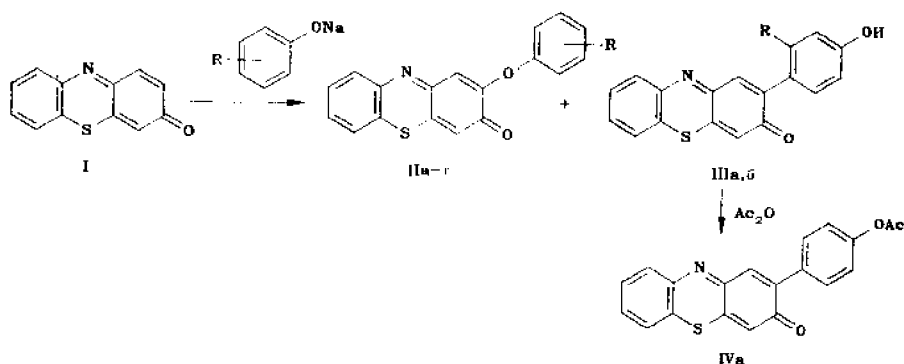
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ХИНОНИМИНОВ

7*. ОБРАЗОВАНИЕ О- И С-ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ РЕАКЦИИ ФЕНОТИАЗИНОНА-3 С ФЕНОЛЯТАМИ

В условиях активации реагента взаимодействие фенолтиазина-3 с фенолом и *m*-крезолом дает кроме 2-ароксипроизводных также и продукты С-замещения — 2-оксиарилфенотиазиноны-3.

В реакциях гетероциклических хинониминов с ариламинами и тиофенолами были выделены лишь продукты взаимодействия по функциональной группе нуклеофила [2, 3], в то же время азины арилируются ариламинами, давая исключительно *n*-аминоарилзамещенные [4]. В реакции с фенолят-анионами для ряда азинов и полинитроароматических соединений были получены как С—С', так и С—О σ -комплексы [5, 6]. Показана возможность избирательного синтеза С—С'- или С—О-производных в реакции замещенных бензохинонов с фенолами в зависимости от способа активации реагентов [7]. Амбидентный характер фенолов и фенолят-анионов позволяет предполагать образование продуктов арирования и в случае гетероциклических хинониминов.

В настоящей работе исследовано взаимодействие фенолтиазина-3 с фенолами в условиях активации реагента и субстрата.



а R=H; б R=*m*-CH₃; в R=*o*-CH₃; г R=*n*-CH₃

Сочетание азиновой структуры с хинониминным фрагментом в фенолтиазине-3 (I) приводит к специфической, отличной как от азинов, так и хинонов, реакционной способности по отношению к фенолам. Так, активация соединения I переводом его в катионную форму (H⁺, BF₃) в реакции с фенолами является неэффективной. Фенотиазин-3 взаимодействует с фенолятами только в расплаве соответствующего фенола, причем направление реакции зависит от типа фенола. Нуклеофильное замещение водорода в фенотиазине-3 наблюдается лишь в случае реакции с натриевыми солями фенола, *o*-, *m*- и *n*-крезолов, с которыми были получены, в основном, 2-ароксипроизводные IIa—г. Фенолят и *m*-крезолят дают с соединением I кроме соединений IIa, б также *n*-оксиарилфенотиазиноны-3 (IIIa, б), чему в случае *m*-крезолята способствует

* Сообщение 6 см. [1].

Таблица 1

Характеристика соединений IIa—г, IIIa, б

Соединение	Т. пл., °C (из ацетона)	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$ (этанол)	Спектр ПМР, м. д. (ДМСО-D ₆)					Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			протоны					C	H	N	S		C	H	N	S
			алифатический	хинониминного фрагмента		фенольного остатка	бензонидного фрагмента субстрата									
				1-H	4-H											
IIa	212—214	500	—	7,04	6,82	7,2—8,2	7,2—8,2	70,3	3,7	4,6	10,5	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂ S	70,8	8,6	4,5	10,5
IIб	172—174	500	2,40	7,33	6,80	7,0—7,6	7,6—8,1	71,5	4,2	4,5	10,0	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ S	71,4	4,1	4,4	10,0
IIв	185—187	500	2,15	7,33	6,55	7,0—7,6	7,6—8,3	71,6	4,2	4,6	9,9	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ S	71,4	4,1	4,4	10,0
IIг	239—241	500	2,12	7,26	6,73	7,2—7,6	7,6—8,2	71,5	4,0	4,5	10,3	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ S	71,4	4,1	4,4	10,0
IIIa	278—280	462	—	7,84	7,11	7,0, д; 7,77, д (J=9,5 Гц)	7,7—8,3	68,8	3,8	4,1	10,3	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂ S × × 0,5H ₂ O	68,7	3,8	4,4	10,2
IIIб	238—240	478	2,1	7,69	7,17	6,5÷7,3	7,5—8,2	71,6	4,5		10,0	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ S	71,4	4,1	4,4	10,0

Таблица 2

Масс-спектры соединений I, IIa, IIIa и IVa

Соединение	Интенсивность пиков (значения m/z)*													
	M^+	$[M-H]^+$	$[M-OH]^+$	$[M-SH]^+$	$[M-CO]^+, \Phi_1$	$[M-HCO]^+, \Phi_2$	$[\Phi-CS]^+$	$[M-CH_2CO]^+$	$[M-CH_3CO]^+$	$[M-C_6H_5]^+$	$[\Phi_1-HCO]^+$	M^{++}	$[C_6H_4S]^+$	$[C_6H_4R]^+$
I	56,6 (213)	—	—	10,0 (180)	100,0 (185)	13,9 (184)	19,3 (141)	—	—	—	—	—	12,8 (108)	16,3 (77)
IIa	100,0 (305)	52,1 (304)	30,3 (288)	11,4 (272)	25,8 (277)	52,1 (276)	10,0 (233)	—	—	10,1 (228)	—	13,4 (152,5)	10,0 (108)	37,8 (77)
IIIa	100,0 (305)	21,6 (304)	—	18,3 (272)	48,3 (277)	32,0 (276)	11,6 (233)	—	—	—	14,0 (248)	6,3 (152,5)	11,8 (108)	10,0 (93)
IVa	28,1 (347)	—	—	15,2 (272)	23,1 (277)	42,2 (276)	—	100,0 (305)	66,3 (304)	—	12,0 (248)	4,0 (173,5)	13,6 (108)	10,0 (135)

* Приведены пики ионов с интенсивностью $\geq 10\%$ (исключение составляет M⁺⁺).

согласованное положение метильной и гидроксигрупп, обладающих одинаковым по знаку электронным эффектом (соответственно $+I$ и $+M$). С-Производные образуются в реакции в виде натриевых солей, которые при подкислении переходят в соединения III.

Нитрофеноляты не вступают в реакцию с фенотиразином-3 даже при сплавлении, что наблюдалось и в случае их реакции с катноном акридиния [4]. Натриевые соли 6- и 8-оксихинолинов, 3,4-диметилфенола, нопола, резорцина, *m*-аминофенола с соединением I дают продукты деструкции и самоконденсации фенотиразина-3.

Строение соединений II и III, как 2-замещенных фенотиразинов-3, установлено по наличию в их ПМР спектрах синглетов протонов 1-Н и 4-Н в области 6,55—7,4 м. д.; гидроксигруппа в С-замещенных производных находится в *пара*-положении к связи С—С', что подтверждается в случае 2-оксифенильного производного характерным дублетом дублетов эквивалентных протонов при 7,0 и 7,77 м. д. ($J=9,5$ Гц) (см. табл. 1).

В ИК спектрах С-замещенных фенотиразинов IIIa, б наблюдается полоса поглощения оксигруппы при 3200 см^{-1} , отсутствующая у соответствующих ацетильных производных.

Максимум поглощения соединений II и III в видимой области гисохромно сдвинут относительно незамененного фенотиразина-3. При растворении С-производных в водных щелочах наблюдается обратимый bathochromный сдвиг максимума поглощения в видимой области, связанный с изменением системы сопряжения молекулы.

При масс-спектрометрическом исследовании соединений I, IIa, IIIa и IV (табл. 2) обнаружены типичные для хинонов процессы фрагментации, связанные с элиминированием частиц CO (ион Ф) и HCO^+ (Φ_2) из молекулярных ионов (M^+) [8]. Для соединения IIa наблюдается отрыв фенильного радикала от M^+ , что специфично для распада простых эфиров [8]. Напротив, в случае соединений IIIa и IV разрыв межъядерной связи не происходит [9]. Изомер IIa отличается от IIIa присутствием в масс-спектре пика иона с m/z 288 ($[M-\text{OH}]^+$), образование которого, по-видимому, определяется «орто-эффектом» [10]. Последующее элиминирование молекулы CO из иона Φ_2 , а также отрыв молекулы кетена и ацетильного радикала от M^+ соединения IV доказывает образование изомеров III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединений сняты на приборе Perkin—Elmer R-12B (60 МГц) в ДМСО- D_6 , внутренний стандарт — ГМДС. Электрофильные спектры получены на приборе Spesord UV-vis (в этаноле), ИК спектры — на приборе IR-20 (в вазелиновом масле), масс-спектры — на приборе МАТ-311А при ионизирующем напряжении 70 эВ. Чистоту полученных соединений контролировали ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Взаимодействие фенотиразина-3 с фенолятами. К 2 г (10 ммоль) фенотиразина-3 I, растворенного в 50 мл расплава соответствующего фенола, при температуре 80—100° при перемешивании добавляют фенолят натрия (15—20 ммоль) до исчезновения на ТСХ пятна исходного соединения. Затем реакционную массу нейтрализуют 1 н. HCl до слабобислой реакции и отгоняют избыток фенола с паром; выпавший осадок соединений II и III отфильтровывают, сушат, растворяют в 50 мл хлороформа и хроматографируют на колонке с силикагелем (40—100 μ), элюент — этилацетат. В случае *o*- и *p*-крезолятов натрия собирают первую оранжево-красную фракцию, из которой после удаления элюента получают соответственно 0,4 г соединения IIв или IIг. Для фенолята и *m*-крезолята натрия кроме первой красно-оранжевой зоны собирают вторую — желто-коричневую фракцию, из которой после упаривания элюента получают соответственно 0,6 г IIa, 0,1 г IIIa и 0,5 г IIб, 0,1 г IIIб.

Все соединения кристаллизуют из ацетона, их характеристики приведены в табл. 1.

2-(4-Ацетоксифенил)фенотиразин-3 (IVa). При кипячении 2-оксифенилфенотиразина-3 IIIa в уксусном ангидриде в течение 1 ч с количественным выходом образуется

ацетильное производное IVa. Т. пл. 230—232°, ИК спектр — 1745 (C=O), 1598, 1616 см⁻¹ (колебания хинониминного фрагмента). Найдено: N 4,0%. C₂₀H₁₃NO₃S. Вычислено: N 4,1%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева Г. Б., Высоков В. И., Чупахин О. Н., Уфимцева И. С. ХГС, 1985, № 1, с. 49.
2. Пашкевич К. И., Афанасьева Г. Б., Пастовский И. Я. ХГС, 1971, № 6, с. 746.
3. Пашкевич Т. К., Афанасьева Г. Б., Пашкевич К. И., Пастовский И. Я. ХГС, 1975, № 3, с. 353.
4. Чупахин О. Н., Пастовский И. Я. Усп. хим., 1976, т. 15, с. 908.
5. Vinsel E., Webb I. G. K. J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 8470.
6. Шейн С. М., Бывалькевич О. Г., Хмелинская А. Д. ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 134.
7. Muller P., Venakis T., Eugster C. H. Helv. Chim. Acta, 1979, vol. 62, p. 2350.
8. Будзиевич Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М.: Мир, 1966, с. 204, 247.
9. Клюев Н. А., Курапов П. Б., Александров Г. Г., Грандберг И. И. ХГС, 1982, № 6, с. 775.
10. Schwarz H. Top. Curr. Chem., 1978, vol. 73, p. 231.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск 620002

Поступило 1 VI 1984

УДК 547.869.7.07

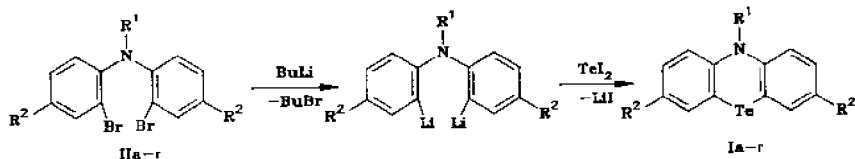
И. Д. Садеков, Г. М. Абакаров, В. Б. Панов, Л. Ю. Ухин,
А. Д. Гарновский, В. И. Минкин

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 10-АЛКИЛФЕНОТЕЛЛУРАЗИНОВ

Взаимодействием N-алкил-2,2'-дилитийдифениламинов с двуйодистым теллуром синтезировали ряд производных новой гетероциклической системы — фенотеллуразина. 10-Алкилфенотеллуразины легко переходят в производные, содержащие тетра- и трехкоординированный атом теллура, образуют комплексы с солями металлов и карбонилхлоридом родия (I), а также, вступая в реакции бромирования и нитрования, дают 3,7-дибром- или 3-нитро-, 3,7-динитро- и 1,3,7-тетранитропроизводные.

Количество описанных шестичленных трициклических теллурсодержащих гетероциклов сравнительно невелико: феноксателлуриин [1, 2], фенотиателлуриин [3], теллуроксантен [4, 5], теллурантрен [6] и перхлораты 10-теллурониаантрацена [7, 8]. Недавно нами были синтезированы первые представители новой трициклической теллурсодержащей системы — фенотеллуразина [9, 10], сериые аналоги которой широко применяются в медицине как психотропные препараты [11]. Попытки получения фенотеллуразина с помощью некоторых реакций, аналогичных применяемым для синтеза фенотиазинов [12] и феноселеназинов [13] — обработкой днариламинов металллическим теллуром или тетра-хлоридом теллура, были безуспешны. В связи с этим мы обратились к наиболее эффективному методу построения трициклических систем, основанному на реакции 2,2'-дилитиевых производных дифениламинов с галогенидами соответствующих элементов [14].

При взаимодействии N-алкил-2,2'-дилитийдифениламинов с двуйодистым теллуром в атмосфере аргона с выходами более 50% были синтезированы 10-алкилфенотеллуразины Ia—г. Дилитиевые производные получали при обработке эфирных растворов N-алкил-2,2'-дибромдифениламинов IIa—г эфирным раствором бутиллития при 0° или в случае N-алкил-2,2',4,4'-тетрабромдифениламинов при -10°, при которой обмену подвергаются только атомы брома, находящиеся в о-положениях. Следует отметить, что недавно 10-метил-5,5-дихлорфенотеллуразин с выходом 18% был синтезирован взаимодействием N-метил-2,2'-дилитийдифениламина с тетрахлоридом теллура [15].



а, б, г R¹ = C₂H₅, в R¹ = CH₃; а R² = H; б R² = CH₃; в, г R² = Br

Состав и строение синтезированных фенотеллуразинов I доказано данными элементного анализа и спектрами ПМР. В спектре ПМР 3,7-диметил-10-этилфенотеллуразина (Iб) (рис. 1) прослеживаются триплет и квартет этильного радикала, синглет метильных групп в положениях 3 и 7, слабо разрешенная система АВ от протонов в положениях 1, 2, 8, 9 и синглетный сигнал ароматических протонов в положениях 4 и 6. В спектре ПМР 3,7-дибром-10-этилфенотеллуразина (Iг)

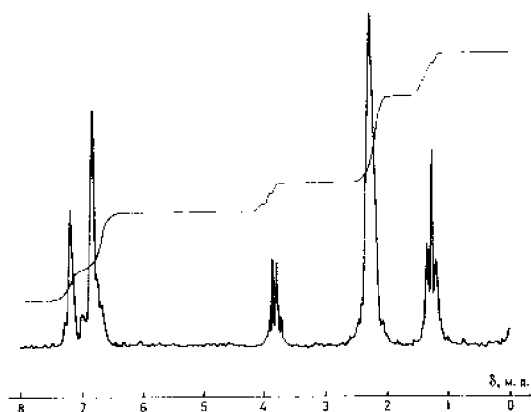


Рис. 1. Спектр ПМР 3,7-диметил-10-этилфенотеллуразина (16) в CCl_4 (80 МГц).

(рис. 2) наблюдаются триплет и квартет этильного радикала, дублет ароматических протонов в положениях 1 и 9, квартет ароматических протонов в положениях 2 и 8 и дублет ароматических протонов в положениях 4 и 6.

Фенотеллуразины Ia—г представляют собой желтые или зеленовато-желтые кристаллические соединения, не обладающие запахом и устойчивые при хранении, хорошо растворимые в ацетоне, хлороформе, бензоле, толуоле, ограниченно раст-

воримые в октане и мало растворимые в легком петролейном эфире.

Реакционная способность 10-алкилфенотеллуразинов Ia—г определяется наличием двух основных реакционных центров — атома теллура и бензольных колец, активированных электронодонорным атомом азота и способных поэтому сравнительно легко подвергаться реакциям электрофильного замещения. Подобно другим соединениям, содержащим дикоординированный атом теллура (феноксателлурины [1, 2] и теллуруксантины [4, 5]), 10-алкилфенотеллуразины легко переходят в производные тетракоординированного (σ -теллураны) и трехкоординированного теллура: оксиды, илиды, теллурониевые соли — и образуют молекулярные комплексы с различными акцепторами (соли металлов, карбонилы родия(I) [16]), в которых в качестве донорного центра выступает атом теллура. Соединения Ia—г при взаимодействии с галогенами (хлором, бромом, йодом) или хлористым сульфуром практически с количественными выходами образуют 10-алкил-5,5-дигалогенфенотеллуразины IIIa—м (табл. 1), которые, в свою очередь, под действием восстановителей (метабисульфит калия) количественно восстанавливаются в 10-алкилфенотеллуразины Ia—г. Ряд других σ -теллуранов, содержащих 10-алкилфенотеллуразиновые фрагменты, был получен исходя из π -теллуранов — илидов и оксидов (о синтезе их см. ниже) — аналогично синтезу из этих типов соединений нециклических σ -теллуранов. Реакция теллурониевых илидов IVa,б с рядом кислот (фтористоводородной, трифторуксусной) протекает, как и в случае диарилтеллурониевых илидов [17], с разрывом илидной связи и приводит к соединениям III с высокими выходами. Вследствие того, что слабые кислоты

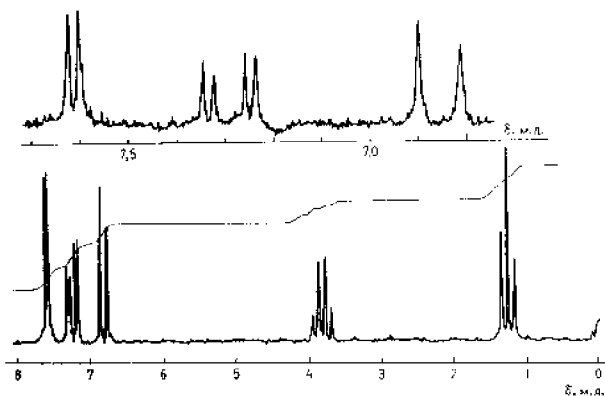


Рис. 2. Спектр ПМР 3,7-дибром-10-этилфенотеллуразина (1r) в CCl_4 (100 МГц).

σ-Теллураны III

Соединение*	X	Т. пл., ** °C	Найдено. %		Брутто-формула	Вычислено. %		Выход. %
			С	Н		С	Н	
IIIa	Cl	250—252	42,9	3,6	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NTe	42,6	3,3	97
IIIб	Br	239—241	35,0	2,7	C ₁₄ H ₁₃ Br ₂ NTe	34,8	2,7	96
IIIв	I	212—214	29,6	2,7	C ₁₄ H ₁₃ I ₂ NTe	29,1	2,3	95
IIIг	Cl	265—267	45,1	3,8	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ NTe	45,5	4,0	99
IIIд	Br	256—258	37,4	3,6	C ₁₆ H ₁₇ Br ₂ NTe	37,7	3,3	98
IIIе	I	218—221	31,4	3,0	C ₁₆ H ₁₇ I ₂ NTe	31,7	2,8	97
IIIж	Cl	255	29,5	1,9	C ₁₃ H ₉ Br ₂ Cl ₂ NTe	29,0	1,7	96
IIIз	Br	>250	24,6	1,5	C ₁₃ H ₉ Br ₄ NTe	24,9	1,4	97
IIIи	I	233—235	22,1	1,5	C ₁₃ H ₉ Br ₂ I ₂ NTe	21,6	1,3	97
IIIк	Cl	245—247	30,6	2,0	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ Br ₂ NTe	30,4	2,0	97
IIIл	Br	255	25,8	1,6	C ₁₄ H ₁₁ Br ₄ NTe	26,2	1,7	96
IIIм	I	215—217	23,1	1,6	C ₁₄ H ₁₁ Br ₂ I ₂ NTe	22,9	1,5	96
IIIн	F	256	49,0	4,5	C ₁₆ H ₁₇ F ₂ NTe	49,3	4,4	85
IIIо	OCOCH ₃	176—178	51,0	4,6	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄ Te	51,2	4,9	75
IIIп	ONO ₂	227	40,6	3,8	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₆ Te	40,4	3,6	65
IIIр	OCOCF ₃	202—204	41,6	3,3	C ₂₀ H ₁₇ F ₆ NO ₄ Te	41,9	3,4	87
IIIс	OCOCH ₃	193—195	48,9	4,3	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄ Te	48,7	4,3	70

* IIIa—е, к—с R¹=C₂H₅, ж—и R¹=CH₃; а—в, с R²=H, г—е, н—р R²=CH₃.

** Перекристаллизованы соединения IIIa, ж—и, м — из толуола, IIIи, о, р, с — из этанола, IIIп — из пропанола, остальные — из хлорбензола, соединение IIIа — разлагается.

не расщепляют илидиую связь, 5,5-диацетаты фенотеллуразинов были синтезированы подобно диарилтеллурдиацетатам [18] при взаимодействии теллуридов Va—в с уксусной кислотой. Эта же реакция применима и для получения 5,5-динитратов, которые в случае феноксателлурина получались только при окислении его азотной кислотой [2, 19].

В спектре ПМР 3,7-диметил-5,5-дихлор-10-этилфенотеллуразина (IIIг) сигналы ароматических протонов в положениях 1, 2, 8, 9 обнаруживаются в виде квартета АВ при 7,63 м. д., а в положениях 4 и 6 — в виде синглета при 8,20 м. д. Таким образом, переход от дикоординированного производного теллура (соединение Ib) к тетракоординированному (соединение IIIг) приводит к значительному смещению сигналов ароматических протонов в слабое поле (0,7—0,85 м. д.).

Подобно фенотиазинам [12] 10-алкилфенотеллуразины Ia—г в кислой среде легко окисляются с образованием устойчивых катион-радикалов VIa—г. Эти катион-радикалы, которые генерируются при окислении фенотеллуразинов Ia—г в трифторуксусной кислоте двуокисью свинца, имеют хорошо разрешенные спектры ЭПР, свидетельствующие о значительной делокализации неспаренного электрона. Типичный спектр ЭПР приведен на рис. 3. Однако в отличие от катион-радикалов фенотиазин-

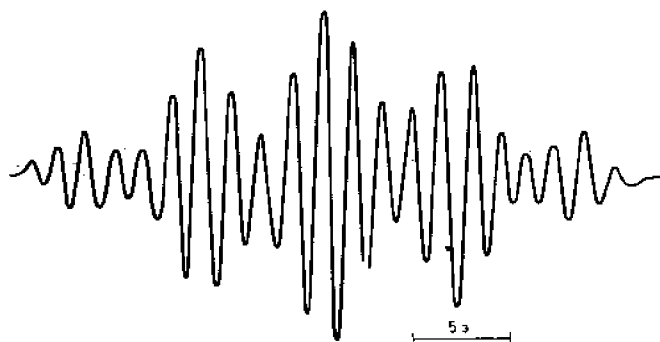


Рис. 3. Спектр ЭПР катион-радикала 5,5-ди(трифторацетата)-10-этилфенотеллуразина (VIa).

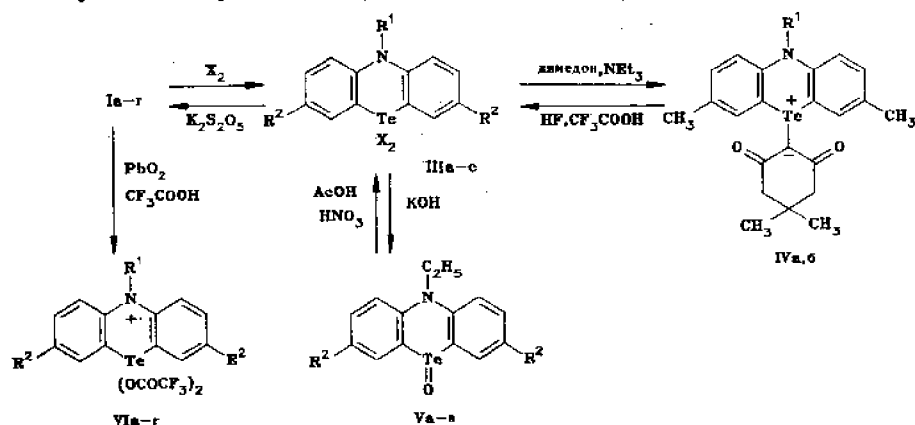
Константы СТВ (a , Э) в спектрах катион-радикалов VIa—г

Катион-радикал	R ¹	R ²	a_1^H	a^N	$a_{CH_2}^H$	$a_{CH_3}^H$
VIa	C ₂ H ₅	H	1,6*	6,2	6,2	—
VIб	C ₂ H ₅	CH ₃	1,6	6,3	6,1	—
VIв	CH ₃	Br	1,5	6,2	—	9,3
VIг	C ₂ H ₅	Br	1,5	6,2	6,0	—

* Приведена $a_{1,3}^H$.

нов [12] катион-радикалы фенолтеллуразинов содержат тетракоординированный атом теллура. В кислой среде, очевидно, PbO₂ переходит в тетра(трифторацетат) свинца, последний подобно тетраацетату свинца [20] превращает теллуриды в теллуриди(трифторацетаты). Константы сверхтонкого взаимодействия катион-радикалов VIa—г представлены в табл. 2.

Трехкоординированные производные, обладающие 10-алкилфенотеллуразиновым остатком, — илidy IVa,б и оксиды Va—в, как и соответствующие производные нециклических диарилтеллуридов [21] и теллуруксантина [5], были синтезированы с высокими выходами исходя из σ -теллуранов. Илidy IVa,б были получены при взаимодействии 5,5-дибромфенотеллуразинов III с димедоном в присутствии двух эквивалентов триэтиламина, а теллуруксиды Va—в — гидролизом теллуридибромидов разбавленным водным раствором едкого кали. При использовании концентрированных водных растворов щелочи, содержащих избыток KOH, происходит экструзия атома теллура и образуются соответствующие диариламины (см. ниже).

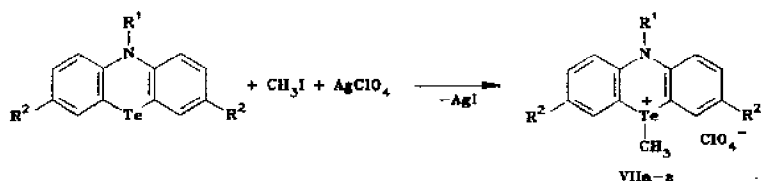


IV а R¹=C₂N₅, б R¹=CH₃; V а R²=H, б R²=CH₃, в R²=Br; X=Cl, Br, I; F, CF₃COO, CH₃COO, NO₃; значения R¹, R² и X для IIIa—с приведены в табл. 1, для VIa—г — в табл. 2

Другой тип трехкоординированных производных, в состав которых входит 10-алкилфенотеллуразиновый фрагмент, — теллурониевые соли VIIa—в — не образуется при алкилировании 10-алкилфенотеллуразинов галогеналкилами, подобно диалкил- и арилалкилтеллуридам [1], вследствие ослабления нуклеофильных свойств атома теллура в соединениях I под влиянием аннелированных бензольных колец. Однако соединения VII были получены с высокими выходами при обработке 10-алкилфенотеллуразинов йодистым метилом в присутствии эквивалентного количества перхлората серебра.

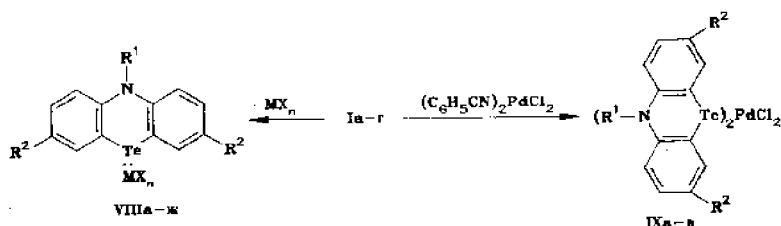
В спектре ПМР теллурониевой соли VIIб наблюдаются плохо разрешенный квартет АВ при 7,50 м. д. ароматических протонов в полу-

жениях 1, 2, 8, 9 и синглет протонов в положениях 4, 6 при 7,85 м. д. Следовательно, переход от производного дикоординированного теллура (соединение I6) к производному трехкоординированного теллура (соединение VII6) сопровождается существенным слабopольным смещением сигналов ароматических протонов (0,50—0,55 м. д.), которое, однако, меньше, чем для производного тетракоординированного теллура (0,70—0,85 м. д.).



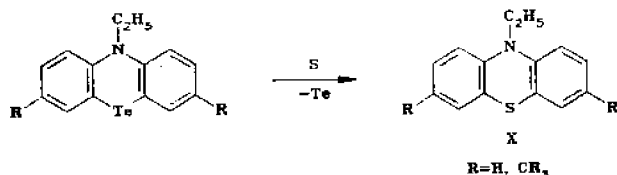
VII a, б R¹=C₂H₅, в R¹=CH₃; а R²=H; б, в R²=CH₃

10-Алкилфенотеллуразины образуют различные молекулярные комплексы, в которых атом теллура, как и в других комплексных соединениях дикоординированного теллура с мягкими акцепторами [16], выступает в качестве донорного центра. При взаимодействии соединений I с солями ртути и серебра образуются комплексы состава 1:1 (VIIIa—ж), а при реакции с бензонитрильным комплексом хлористого палладия — состава 2:1 (IXa—в). Комплексы с солями ртути и палладия — устойчивые кристаллические соединения, обладающие желтым (в случае солей ртути) или темно-вишневым цветом (в случае солей палладия). Комплексы же с солями серебра малоустойчивы и быстро разлагаются при выделении их из растворов (о комплексах 10-алкилфенотеллуразинов с карбонилами родия(I) см. [16]). В отличие от приведенных выше солей дигалогениды меди при реакции с 10-алкилфенотеллуразинами не образуют молекулярные комплексы, а окисляют их до 5,5-дигалогенфенотеллуразинов.



VIIIa, б R¹=C₂H₅, R²=H, в-е R¹=C₂H₅, R²=CH₃, VIIIa-ж R¹=C₂H₅; а, б R²=H; в-е R²=CH₃, ж R²=Br; а, в, ж MX_n=HgCl₂; б, г MX_n=HgBr₂; д MX_n=AgNO₃; е MX_n=AgClO₄; IX а, б R¹=C₂H₅, в R¹=CH₃, а R²=H, б R²=CH₃, R²=Br

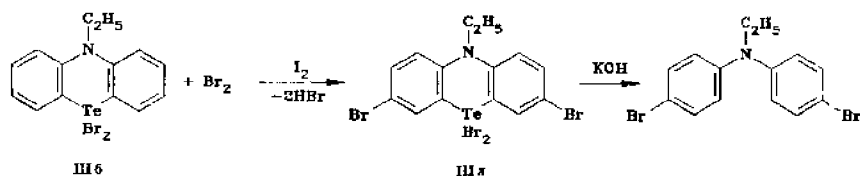
10-Алкилфенотеллуразины способны подобно феноксателлуринам [22—26] замещать атом теллура на атом серы при нагревании их с серой при высоких температурах. Таким путем из 10-этилфенотеллуразинов с выходами более 50% были получены 10-этилфенотиазины X.



Для 10-алкилфенотеллуразинов характерны реакции электрофильного замещения атомов водорода бензольных колец: бромирование и нитрование. Бромирование 10-этилфенотеллуразина (Ia) осуществля-

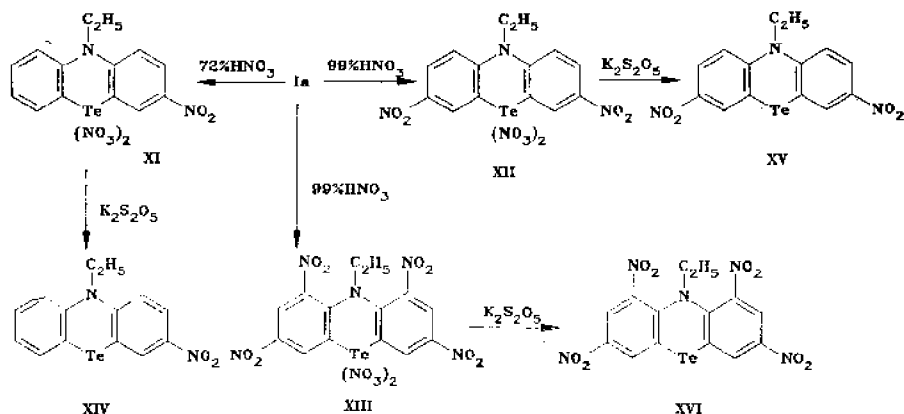
лось бромом при нагревании в растворе CCl_4 в присутствии йода как катализатора. Однако в реакцию электрофильного замещения вступает не сам 10-этилфенотеллуразин, а его 5,5-дибромпроизводное IIIб, получающееся при взаимодействии брома с фенотеллуразином на первой стадии реакции. В образующемся 5,5-дибром-10-этилфенотеллуразине сильным электронодонором является атом азота, группа TeBr_2 , которая, как и другие группировки с тетраординированным атомом теллура [27], является сильным электроноакцептором, согласованно ориентирует вступающие атомы брома в положения 3 и 7, давая, таким образом, 3,5,5,7-тетрабром-10-этилфенотеллуразин (IIIл). Этот результат аналогичен полученному для феноксателлурина [28].

Те же результаты получены при бромировании 5,5-дибром-10-этилфенотеллуразина (в присутствии йода) или 5,5-диiod-10-этилфенотеллуразина. В последнем случае, как и для соответствующего феноксателлурина [29], вначале происходит вытеснение бромом йода, в дальнейшем выступающего в роли катализатора реакции электрофильного замещения.



Строение полученного соединения доказано идентичностью с образцом, синтезированным окислением 3,7-дибром-10-этилфенотеллуразина бромом (см. выше), а также превращением его при кипячении в концентрированном водном растворе KOH в 4,4'-дибром-N-этилдифениламин.

Нитрование 10-этилфенотеллуразина осуществлялось при взаимодействии его с концентрированной азотной кислотой в отсутствие растворителей. В зависимости от концентрации азотной кислоты и условий проведения реакции (время, температура) образуются моно-, диа- или тетранитропроизводные. При этом конечными продуктами реакций являются 5,5-динитраты 10-этилфенотеллуразина, так как перед процессом нитрования в кольцо, несомненно, происходит окисление атома теллура азотной кислотой. Как и при бромировании, вследствие согласованного ориентирования группами $\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ и NC_2H_5 , нитрогруппы направляются в положения 3, 7, 1 и 9. Обработка 10-этилфенотеллуразина (Ia) 70% азотной кислотой на кипящей водяной бане в течение 10 мин приводит к 3-нитро-5,5-динитрату фенотеллуразина (XI).



Следует отметить, что при нитровании 10-этилфенотеллуразина в отличие от феноксателлурина [19] не удалось выделить изомеры, содержащие нитрогруппу в положении 1 (9). При действии на 10-этилфенотеллура-

зин дымящей азотной кислотой (нагревание на кипящей водяной бане 30 мин) образуется 5,5-динитрат 10-этил-3,7-динитрофенотеллуразина (XII), а при более длительном нагревании (2 ч) — 5,5-динитрат 1,3,7,9-тетранитро-10-этилфенотеллуразина (XIII). Таким образом, в реакциях нитрования 10-этилфенотеллуразин ведет себя подобно фенотиазину [12], но отличается от феноксателлурина, для которого были получены только моно- и динитропроизводные [19]. Полученные динитраты XI—XIII с высокими выходами восстанавливаются в нитрофенотеллуразины XIV—XVI метабисульфитом калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединений Ia—г записаны на приборе Varian-XL-100 (100 МГц), а соединений IIIг, VIIб — на приборе Tesla BS-487C (80 МГц) в растворах четыреххлористого углерода или дейтероацетона (внутренний стандарт — ГМДС). Спектры ЭПР сняты на приборе ER-9 (Карл Цейсс).

10-Этилфенотеллуразин (Ia). К раствору 10 г (28 ммоль) N-этил-2,2'-дибромдифениламина [30] в 100 мл абсолютного эфира в атмосфере аргона при энергичном перемешивании и охлаждении от 0 до -2° приливают 43 мл 1,45 н. (62,35 ммоль) эфирного раствора бутиллития. Перемешивают при 0° 1 ч и присыпают небольшими порциями 12,5 г (35 ммоль) двуокисного теллура. Реакционную смесь кипятят 1 ч, при этом большая часть двуокисного теллура растворяется. Реакционную массу охлаждают и выливают в 250 мл ледяной воды. Избыток TeI_2 отфильтровывают и осадок на фильтре дважды промывают эфиром (по 50 мл). Эфирный раствор сушат безводным Na_2SO_4 и эфир испаряют. После перекристаллизации из нитрометана получают 4,52 г (50%) 10-этилфенотеллуразина — желто-зеленое кристаллическое вещество с т. пл. $138-140^{\circ}$. Спектр ПМР (CCl_4): 1,28 (3H, тр, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 3,93 (2H, кв, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 6,90—7,60 (8H, м, 1,2,3,4,6,7,8,9- H_a). Найдено: С 52,4; Н 3,9%. $C_{14}H_{13}NTe$. Вычислено: С 52,0; Н 4,0%.

3,7-Диметил-10-этилфенотеллуразин (Iб) получен по предыдущей методике. Выход 55%. Желтые кристаллы с т. пл. $88-90^{\circ}$ (из октана). Спектр ПМР (CCl_4): 1,31 (3H, тр, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 2,27 (6H, с, 3,7-(CH_3)₂), 3,90 (2H, кв, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 6,95 (4H, неразрешенная АВ-система протонов в положениях 1, 2, 8, 9), 7,35 (2H, с, 4,6- H_2). Найдено: С 55,2; Н 5,1%. $C_{16}H_{17}NTe$. Вычислено: С 54,8; Н 5,4%.

3,5,5,7-Тетрабром-10-метилфенотеллуразин (IIIз). К суспензии 17 г (34 ммоль) N-метил-2,2',4,4'-тетрабромдифениламина [31] в 200 мл абсолютного эфира в атмосфере аргона при энергичном перемешивании и охлаждении при -10° приливают 50 мл 1,45 н. (73 ммоль) эфирного раствора бутиллития. Амин при этом растворяется и раствор приобретает светло-коричневый цвет. Перемешивают 1 ч при -10° и присыпают небольшими порциями 15 г (42 ммоль) двуокисного теллура. Реакционную смесь кипятят 1 ч и после охлаждения выливают в 250 мл ледяной воды. Отфильтровывают избыток TeI_2 и осадок на фильтре дважды промывают эфиром порциями по 50 мл. Эфирный раствор сушат безводным $CaCl_2$, отфильтровывают и смешивают при охлаждении ледяной водой с 5,44 г (34 ммоль) брома в 10 мл эфира. Мгновенно выпадает осадок IIIз. После перекристаллизации из толуола получают 9,60 г (45%) соединения в виде темно-красных кристаллов с т. пл. $>250^{\circ}$.

3,7-Дибром-10-метилфенотеллуразин (Iв). К суспензии 7 г (11 ммоль) IIIз в 50 мл воды прибавляют при перемешивании в течение 20 мин небольшими порциями 15 г (68 ммоль) метабисульфата калия, нагревают до $70-80^{\circ}$ и выдерживают при этой температуре 1 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством холодной воды и высушивают. После перекристаллизации из пропанола получают 4,78 г (93%) золотисто-желтых кристаллов Iв с т. пл. $150-152^{\circ}$. Спектр ПМР (CCl_4): 3,45 (3H, с, 10- CH_3), 6,80 (2H, д, $J_{12}=9$ Гц, 1,9- H_2), 7,29 (2H, кв, $J_{21}=2,5$ Гц, 2,8- H_2), 7,57 (2H, д, $J_{21}=2,5$ Гц, 4,6- H_2). Найдено: С 32,8; Н 1,9%. $C_{13}H_9Br_2NTe$. Вычислено: С 33,4; Н 1,9%.

3,7-Дибром-10-этилфенотеллуразин (Iг). К суспензии 15,4 г (30 ммоль) N-этил-2,2',4,4'-тетрабромдифениламина [32] в 150 мл абсолютного эфира в атмосфере аргона при энергичном перемешивании и охлаждении при -10° приливают 45 мл 1,45 н. (62 ммоль) эфирного раствора бутиллития и раствор приобретает светло-коричневый цвет. Перемешивают 1 ч при -10° ; присыпают небольшими порциями 14,3 г (40 ммоль)

двухдистого теллура и кипятят 1 ч. После охлаждения выливают в 250 мл ледяной воды, отфильтровывают избыток двухдистого теллура и осадок дважды промывают эфиром порциями по 50 мл. Эфирный раствор сушат безводным Na_2SO_4 и эфир испаряют. После перекристаллизации из пропанола получают 7,94 г (55%) соединения Iг — светло-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 112—114°. Спектр ПМР (CCl_4): 1,29 (3H, тр, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 3,89 (2H, кв, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 6,85 (2H, д, $J_{12}=9$ Гц, 1,9- H_2), 7,27 (2H, кв, $J_{24}=2,5$ Гц, 2,8- H_2), 7,57 (2H, д, $J_{24}=2,5$ Гц, 4,6- H_2). Найдено: С 35,0; Н 2,4%. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NTe}$. Вычислено: С 34,9; Н 2,3%.

5,5-Дихлор-3,7-диметил-10-этилфенотеллуразин (IIг). А. К раствору 1,76 г (5 ммоль) Iб в 50 мл абсолютного эфира медленно при перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляют раствор 0,68 г (5 ммоль) хлористого сульфурита в 15 мл эфира или пропускают ток сухого хлора 15 мин. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. После перекристаллизации из хлорбензола получают 2,09 г (99%) соединения IIг — желтые кристаллы с т. пл. 265—267°. Спектр ПМР (ацетон- D_6): 1,53 (3H, тр, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 2,60 [6H, с, 3,7-(CH_3) $_2$], 4,47 (2H, кв, $J=7$ Гц, CH_2CH_3), 7,63 (4H, слабо разрешенная АВ-система протонов в положениях 1, 2, 8, 9), 8,20 (2H, с, 4,6- H_2).

Аналогично были получены другие 5,5-дихлорфенотеллуразины, характеристики которых представлены в табл. 1.

Б. К раствору 1,76 г (5 ммоль) Iб в 50 мл ацетона медленно при перемешивании приливают раствор 1,40 г (11 ммоль) CuCl_2 в смеси 25 мл воды и 25 мл ацетона. После кипячения в течение 0,5 ч отфильтровывают одноклористую медь, фильтрат выливают в воду, выпадающий осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. После перекристаллизации из хлорбензола получают 1,58 г (75%) соединения IIг с т. пл. 265—267°.

5,5-Дибром-3,7-диметил-10-этилфенотеллуразин (IIд). А. К раствору 1,76 г (5 ммоль) Iб в 50 мл абсолютного эфира медленно при перемешивании и охлаждении ледяной водой приливают раствор 1 г (6,3 ммоль) брома в 10 мл эфира. Образующийся красный осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. После перекристаллизации из хлорбензола получают 2,50 г (98%) IIд — кристаллы кирпично-красного цвета с т. пл. 256—258°.

Аналогично получают другие 5,5-дибромфенотеллуразины (табл. 1).

Б. К раствору 1,76 г (5 ммоль) Iб в 50 мл ацетона приливают по каплям при перемешивании раствор 2,24 г (10 ммоль) CuBr_2 в смеси 25 мл воды и 25 мл ацетона. После кипячения в течение 0,5 ч отфильтровывают одноклористую медь, фильтрат выливают в воду, выпадающий осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. После перекристаллизации из хлорбензола получают 2,04 г (80%) соединения IIд с т. пл. 256—258°.

5,5-Дийод-3,7-диметил-10-этилфенотеллуразин (IIе). К раствору 1,76 г (5 ммоль) Iб в 50 мл абсолютного эфира приливают при перемешивании при комнатной температуре раствор 2,54 г (10 ммоль) йода в 40 мл эфира. Выпадающий темно-коричневый осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Получают 2,96 г (97%) темно-вишневых кристаллов с т. пл. 218—221°.

Аналогично получают другие 5,5-дийодфенотеллуразины (табл. 1).

5,5-Дифтор-3,7-диметил-10-этилфенотеллуразин (IIи). К раствору 1 г (2,1 ммоль) 3,7-диметил-10-этилфенотеллуразиндимидазолида (IVа) в 30 мл этианола приливают при перемешивании 0,25 г (5 ммоль) 40% HF и нагревают полученный раствор до кипения. При охлаждении реакционной смеси выпадает мелкокристаллический осадок IIи, выход 0,69 г (85%), слегка желтоватые кристаллы с т. пл. 256°.

5,5-Динитрат 3,7-диметил-10-этилфенотеллуразина (IIп). К раствору 1 г (2,7 ммоль) 3,7-диметил-10-этилфенотеллуразин-5-оксида (Vв) в 25 мл пропанола при комнатной температуре и перемешивании медленно приливают 1,5 мл (6,7 ммоль) 25% HNO_3 . Реакционную смесь охлаждают на бане со льдом. Образующийся осадок ярко-красного цвета отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают. Получают 0,83 г (65%) соединения IIп с т. пл. 228° (разл.).

5,5-Диацетат 3,7-диметил-10-этилфенотеллуразина (IIо). К нагретому до 70—80° раствору 1,84 г (5 ммоль) Vв в 20 мл пропанола при перемешивании приливают 0,75 г (12,5 ммоль) ледяной уксусной кислоты. Образующийся при охлаждении раствора осадок отфильтровывают, промывают пропанолом и высушивают. После

перекристаллизации из этанола получают 1,76 г (75%) соединения IIIo в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 176—178°.

Аналогично получены соединения IIIp, с (табл. 1).

3,7,10-Триметилфенотеллурунийазиндимедонилд (IVб). К нагретому до кипения раствору 4,32 г (8,7 ммоль) 5,5-дибром-3,7,10-триметилфенотеллуразина и 1,22 г (8,7 ммоль) димедона в 70 мл абсолютного бензола при перемешивании по каплям прибавляют 2,5 мл (17 ммоль) свежеперегнанного триэтиламина. По мере прибавления амина выпадает бесцветный кристаллический осадок гидробромида триэтиламина. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают бензолом, фильтрат испаряют на воздухе. Образовавшееся масло при растирании с петролейным эфиром закристаллизовывается. Получают 4,06 г (98%) светло-кремовых кристаллов с т. пл. 214—216° (из смеси бензол—октан, 1:1). Найдено: С 58,6; Н 5,8%. $C_{23}H_{25}NO_2Te$. Вычислено: С 58,1; Н 5,3%.

3,7-Диметил-10-этилфенотеллурунийазиндимедонилд (IVa) получен аналогично соединению IVб. Выход 80%. Светло-коричневые кристаллы с т. пл. 212—214° (бензол—петролейный эфир, 1:1). Найдено: С 59,0; Н 5,5%. $C_{24}H_{27}NO_2Te$. Вычислено: С 58,9; Н 5,5%.

3,7-Диметил-10-этилфенотеллуразин-5-оксид (Vб). К суспензии 2,11 г (5 ммоль) соединения IIIг в 20 мл воды приливают раствор 0,4 г (10 ммоль) NaOH в 5 мл воды и выдерживают при этой температуре 30 мин. Желтая окраска дихлорида исчезает и выпадает бесцветный кристаллический осадок оксида, который отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают. Выход 1,56 г (85%), т. пл. 148—150° (из бензола). Найдено: С 52,3; Н 4,6%. $C_{16}H_{17}NO_2Te$. Вычислено: С 52,4; Н 4,6%.

3,7-Дибром-10-этилфенотеллуразин-5-оксид (Vв) получен аналогично соединению Vб. Выход 83%. Бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 255—257° (из смеси бензол—пропанол). Найдено: С 33,4; Н 2,7%. $C_{14}H_{11}Br_2NO_2Te$. Вычислено: С 33,8; Н 2,2%.

Перхлорат 3,5,7-триметил-10-этилфенотеллурунийазина (VIIб). К раствору 1,76 г (25 ммоль) Iб и 0,72 г (5 ммоль) йодистого метила в 20 мл абсолютного ацетонитрила приливают при перемешивании при комнатной температуре раствор 1,04 г (5 ммоль) перхлората серебра в 10 мл ацетонитрила. Раствор нагревают до кипения, осадок йодида серебра (1,15 г, 98%) отфильтровывают и фильтрат испаряют. Получают 2,09 г (90%) перхлората VIIб. Бесцветные кристаллы с т. пл. 204—206° (со взрывом, из смеси ацетонитрил—октан). Спектр ПМР (ацетон- D_6): 1,30 (3H, тр, $J = 7$ Гц, CH_3CH_3), 2,35 [6H, с, 3,7-(CH_3) $_2$], 2,55 (3H, с, 5- CH_3), 4,20 (2H, кв, $J = 7$ Гц, CH_2CH_3), 7,50 (4H, АВ-квартет, $J = 8$ Гц, 1,2,8,9- H_{14}), 7,85 (2H, с, 4,6- H_2). Найдено: С 43,3; Н 4,5%. $C_{17}H_{20}ClNO_4Te$. Вычислено: С 43,7; Н 4,3%.

Перхлорат 3,5,7,10-тетраметилфенотеллурунийазина (VIIв) получен по предыдущей методике. Выход 88%. Бесцветные кристаллы с т. пл. 232—234° (со взрывом, из смеси ацетонитрил—октан). Найдено: С 42,3; Н 4,5%. $C_{16}H_{18}ClNO_4Te$. Вычислено: С 42,5; Н 4,0%.

Перхлорат 10-этил-5-метилфенотеллурунийазина (VIIa) получен по аналогичной методике. Выход 89%. Бесцветные кристаллы с т. пл. 238° (разл., из смеси ацетонитрил—октан). Найдено: С 41,6; Н 3,8%. $C_{15}H_{16}ClNO_4Te$. Вычислено: С 41,1; Н 3,7%.

(3,7-Диметил-10-этилфенотеллуразин)ртуть(II) хлорид (VIIIв). К раствору 1,76 г (5 ммоль) теллуразина Iб в 50 мл абсолютного эфира добавляют по каплям при перемешивании при комнатной температуре раствор 1,36 г (5 ммоль) хлорной ртути в 10 мл абсолютного этанола. Выпадающий желтый осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Получают 2,64 г (85%) комплекса VIIIв с т. пл. 158—160° (разл.). Найдено: С 30,6; Н 3,1%. $C_{16}H_{17}Cl_2HgN_2Te$. Вычислено: С 30,9; Н 2,7%.

(10-Этилфенотеллуразин)ртуть(II) хлорид (VIIa) получен по предыдущей методике. Выход 78%. Кристаллы светло-желтого цвета с т. пл. 187—189°. Найдено: С 28,7; Н 2,5%. $C_{14}H_{15}Cl_2HgN_2Te$. Вычислено: С 28,3; Н 2,2%.

(3,7-Дибром-10-этилфенотеллуразин)ртуть(II) хлорид (VIIIж) получен аналогично соединению VIIIв. Выход 65%. Светло-желтые кристаллы с т. пл. 156—158°. Найдено: С 22,5; Н 1,6%. $C_{14}H_{12}Br_2Cl_2HgN_2Te$. Вычислено: С 22,3; Н 1,5%.

(10-Этилфенотеллуразин)ртуть(II) бромид (VIIIб) получен аналогично комплексу VIIIв. Выход 75%. Кристаллы оранжевого цвета, с т. пл. 160—162°. Найдено: С 24,2; Н 1,9%. $C_{14}H_{13}Br_2HgN_2Te$. Вычислено: С 24,6; Н 1,9%.

(3,7-Диметил-10-этилфенотеллуразин)ртуть(II) бромид (VIIIg) получен аналогично комплексу VIIIb. Выход 81%. Кристаллы оранжевого цвета с т. пл. 210—212°. Найдено: С 26,4; II 2,4%. $C_{16}H_{17}Br_2HgNTe$. Вычислено: С 26,9; Н 2,5%.

(3,7-Диметил-10-этилфенотеллуразин)серебро(I) нитрат (VIIIд) и (3,7-диметил-10-этилфенотеллуразин)серебро(I) перхлорат (VIIIе) получены при смешении толуольных растворов 3,7-диметил-10-этилфенотеллуразина с ацетонитрильными растворами эквивалентных количеств перхлората и нитрата серебра. Образующиеся при кипячении реакционной массы мелкокристаллические осадки комплексов в процессе фильтрования быстро разлагаются с выделением металлического серебра и поэтому для них не были получены приемлемые данные элементного анализа.

Бис(3,7-диметил-10-этилфенотеллуразин)палладий(II) хлорид (IXб). К раствору 1,76 г (5 ммоль) теллуразина Ib в 20 мл ацетона приливают при перемешивании при комнатной температуре раствор 0,70 г (2,5 ммоль) бензонитрильного комплекса двухлористого палладия в 10 мл ацетона. Выпадающий осадок темно-вишневого цвета отфильтровывают, промывают ацетоном и высушивают. Получают 2,09 г (95%) комплекса IXб с т. пл. 255° (разл.). Найдено: С 43,4; II 3,9%. $C_{32}H_{34}Cl_2N_2PdTe$. Вычислено: С 43,6; Н 3,9%.

Бис(10-этилфенотеллуразин)палладий(II) хлорид (IXа) получен по аналогичной методике. Выход 93%. Темно-вишневые кристаллы с т. пл. 247°. Найдено: С 40,6; Н 3,5%. $C_{28}H_{26}Cl_2N_2PdTe$. Вычислено: С 40,9; Н 3,2%.

Бис(3,7-дибром-10-этилфенотеллуразин)палладий(II) хлорид (IXв) получен по аналогичной методике. Выход 96%. Темно-вишневые кристаллы с т. пл. >255° (разл.). Найдено: С 24,8; II 1,7%. $C_{28}H_{18}Br_2Cl_2N_2PdTe$. Вычислено: С 28,1; Н 1,6%.

Взаимодействие фенотеллуразинов с серой. Тщательно растертую смесь 1,62 г (5 ммоль) 10-этилфенотеллуразина и 0,2 г (6 ммоль) серы помещают в однокорпусную колбу с дефлегматором. Нагревают при 140—150° 1,5 ч, реакционная смесь приобретает темно-красный цвет и наблюдается выделение металлического теллура в виде мелкокристаллического порошка серого цвета. Реакционную массу охлаждают, растворяют в 20 мл бензола, отфильтровывают от Те, осадок промывают бензолом и высушивают. Выделяют 0,3 г (47%) Те. Фильтрат обрабатывают активированным углем, отфильтровывают и хроматографируют на окиси алюминия (элюент—бензол). Растворитель отгоняют. Осадок перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,51 г (45%) 10-этилфенотеллуразина с т. пл. 103—103,5° (103—103,5° по [33]). Найдено: С 74,5; Н 5,6%. $C_{14}H_{13}NS$. Вычислено: С 74,0; Н 5,7%.

Аналогично из 10-этил-3,7-диметилфенотеллуразина получен 10-этил-3,7-диметилфенотеллазин с т. пл. 56—58°.

Бромирование 5,5-дигидро-10-этилфенотеллуразина (IIIв). К раствору 2,89 г (5 ммоль) теллуразина IIIв в 50 мл CCl_4 медленно при перемешивании при комнатной температуре прибавляют раствор 2,4 г (15 ммоль) брома в 10 мл CCl_4 . Реакционную массу кипятят 3 ч, охлаждают до комнатной температуры, обрабатывают активированным углем и растворитель испаряют. Получают 2,31 г (72%) 3,5,5,7-тетрабром-10-этилфенотеллуразина (IIIл). Оранжевые кристаллы с т. пл. 255° (из хлорбензола). К суспензии 1,6 г (2,5 ммоль) соединения IIIл в 50 мл воды присыпают 25 г (11 ммоль) метабисульфита калия, нагревают 0,5 ч при 70—80°, охлаждают, образующийся осадок экстрагируют толуолом. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из бутанола. Получают 1,2 г (97%) 3,7-дибром-10-этилфенотеллуразина (Iг) с т. пл. 112—114° (из пропанола).

Взаимодействие 3,5,5,7-тетрабром-10-этилфенотеллуразина с КОН. К суспензии 1,6 г (2,5 ммоль) тетрабромпроизводного IIIл в 20 мл воды прибавляют 20 мл 50% раствора КОН, кипятят 1,5 ч, охлаждают и выливают в 100 мл воды. Выпадающий осадок экстрагируют бензолом. Растворитель испаряют и остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,46 г (52%) 4,4'-дибром-N-этилдифениламина в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 105—107° (107—108° по [34]). Найдено: С 47,5; Н 4,0%. $C_{14}H_{13}Br_2N$. Вычислено: С 47,3; Н 3,7%.

3-Нитро-10-этилфенотеллуразин (XIV). Прибавляют 1,5 г (4,6 ммоль) порошкообразного 10-этилфенотеллуразина (Iа) малыми порциями при перемешивании при комнатной температуре к 10 мл 72% HNO_3 (d 1,42). Фенотеллуразин растворяется, образуя при этом оранжево-красный раствор. Реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане 10 мин, охлаждают и выливают в 30 мл воды. Образующийся

жёлтый осадок отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой и высушивают. Получают 2,15 г (95%) 5,5-динитрата 3-нитро-10-этилфенотеллуразина (XI).

К суспензии 2,15 г (4,4 ммоль) соединения XI в 50 мл воды прибавляют небольшими порциями при перемешивании 4,5 г (20 ммоль) метабисульфита калия, нагревают до 70–80°, выдерживают 0,5 ч и охлаждают. Образующийся темно-красный осадок экстрагируют бензолом, растворитель отгоняют и остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,04 г (75%) соединения XIV с т. пл. 153–155°. Найдено: С 45,3; Н 3,2%. $C_{14}H_{12}N_2O_2Te$. Вычислено: С 45,7; Н 3,5%.

3,7-Динитро-10-этилфенотеллуразин (XV). Медленно прибавляют 1,3 г (4 ммоль) порошкообразного Ia к 3 мл конц. HNO_3 (d 1,51) при перемешивании и температуре от 0 до –2°. Образующийся темно-красный раствор оставляют согреваться до комнатной температуры, а затем нагревают на кипящей водяной бане 0,5 ч. Реакционную массу охлаждают и выливают при перемешивании в 50 мл воды. Образующийся желтый осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают. Получают 2,08 г (97%) желтых кристаллов 5,5-динитрата 3,7-динитро-10-этилфенотеллуразина (XII) с т. пл. >250°. Найдено: С 31,7; Н 2,2%. $C_{14}H_{11}N_5O_{10}Te$. Вычислено: С 31,3; Н 2,1%.

К суспензии 1,34 г (2,5 ммоль) соединения XII в 50 мл воды прибавляют 2,5 г (11 ммоль) мета-бисульфита калия небольшими порциями при перемешивании, нагревают при 40–50° 20 мин и охлаждают. Образующийся темно-красный осадок экстрагируют бензолом. Бензол отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из толуола. Получают 0,88 г (85%) кирпично-красных кристаллов XV с т. пл. 200–202°. Найдено: С 41,1; Н 3,0%. $C_{14}H_{11}N_5O_4Te$. Вычислено: С 40,7; Н 2,7%.

1,3,7,9-Тетранитро-10-этилфенотеллуразин (XVI). Прибавляют небольшими порциями 1,5 г (4,6 ммоль) порошкообразного Ia при перемешивании и температуре от 0 до –2° к 12 мл конц. HNO_3 (d 1,51). Образующийся темно-красный раствор оставляют нагреваться до комнатной температуры, затем нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч, охлаждают и выливают в 50 мл холодной воды. Образующийся желтый осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 2,77 г (96%) 5,5-динитрата 1,3,7,9-тетранитро-10-этилфенотеллуразина (XIII).

К суспензии 1,57 г (2,5 ммоль) соединения XIII в 50 мл воды при перемешивании и комнатной температуре небольшими порциями присыпают 2,5 г (11 ммоль) мета-бисульфита калия, нагревают 20 мин при 70–80°, осадок после охлаждения отфильтровывают и экстрагируют бензолом. Растворитель отгоняют. После перекристаллизации из этанола получают 1,1 г (87%) XVI. Найдено: С 33,3; Н 1,8%. $C_{14}H_9N_9O_8Te$. Вычислено: С 33,4; Н 1,8%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Irgolic K. J. The Organic Chemistry of Tellurium. N. Y.; L.; P.: Gordon and Breach, 1974.
2. Drew H. D. K. J. Chem. Soc., 1926, N 1, p. 223.
3. Petragnani N. Tetrahedron, 1960, vol. 11, p. 15.
4. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Минкин В. И. ХГС, 1978, № 11, с. 1567.
5. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Минкин В. И. ХГС, 1980, № 10, с. 1342.
6. Dergi N. L. M., Zingaro R. A. J. Organomet. Chem., 1981, vol. 212, p. 141.
7. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Садекова Е. И., Минкин В. И. ХГС, 1980, № 2, с. 274.
8. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Садекова Е. И., Дорофеев Г. Н., Минкин В. И. ХГС, 1981, № 3, с. 349.
9. Садеков И. Д., Абакаров Г. М., Гарновский А. Д., Минкин В. И. ХГС, 1982, № 5, с. 707.
10. Садеков И. Д., Абакаров Г. М., Гарновский А. Д., Варшавский Ю. С., Черкасова Т. Г., Минкин В. И. ДАН, 1982, т. 266, с. 1164.
11. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1977.
12. Vodea S., Silberg J. Recent Advances in the Chemistry of Phenothiazine. In: Advances in Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky, A. I. Bowden. N. Y.; L.: Acad. Press, 1968, vol. 9, p. 321.
13. Muller P., Vuu-Hoi N. P. J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 37.
14. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971, т. 2.
15. Bergman J., Engman L. J. Organomet. Chem., 1983, vol. 251, p. 223.
16. Гарновский А. Д., Абакаров Г. М., Садеков И. Д., Минкин В. И., Черкасова Т. Г., Варшавский Ю. С. Журн. коорд. химии, 1984, т. 10, с. 234.

17. Садеков И. Д., Усачев В. И., Минкин В. И. ЖОХ, 1978, т. 48, с. 475.
18. Садеков И. Д., Максименко А. А. ЖОХ, 1977, т. 47, с. 2536.
19. Drew H. D. K., Thomason R. W. J. Chem. Soc., 1927, N 1, p. 116.
20. Pant V. C. J. Organomet. Chem., 1974, vol. 65, p. 51.
21. Садеков И. Д., Усачев А. И., Брень В. А., Коробов М. С., Цеймах Н. Д., Минкин В. И. ЖОХ, 1977, т. 47, с. 2232.
22. Vasiliu G., Gioaba A. Rev. Chim. (Bucharest), 1968, vol. 19, p. 253.
23. Vasiliu G., Gioaba A. Rev. Chim. (Bucharest), 1969, vol. 20, p. 357.
24. Gioaba A., Maior O., Milran M. Rev. Roum. Chim., 1976, vol. 21, p. 733.
25. Gioaba A., Nedea M., Maior O. Rev. Roum. Chim., 1976, vol. 21, p. 739.
26. Drew H. D. K. J. Chem. Soc., 1928, N 1, p. 511.
27. Садеков И. Д., Бушков А. Я., Юрьева В. С., Минкин В. И. ЖОХ, 1977, т. 47, с. 2541.
28. Gioaba A., Maior O. Ann. Univ. Bucuresti, Chimie, 1973, vol. 22, p. 111.
29. Gioaba A., Maior O. Rev. Chim. (Bucharest), 1970, vol. 21, p. 613.
30. Gilman H., Zuech E. A. J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 2592.
31. Gilman H., Zuech E. A. J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 3481.
32. Paveleda W. Pat. 3 317 605 (US); РЖХ, 1969, 1Н187П.
33. Lespegnol C. Bull. soc. chim. France, 1960, N 1, p. 112.
34. Луговкин Б. П., Арбузов Б. А. ЖОХ, 1952, т. 22, с. 2041.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета
им. М. А. Суслова, Ростов-на-Дону 344006

Поступило 6 III 1984
После переработки 17 XII 1984

УДК 546.24:547.594.3.07

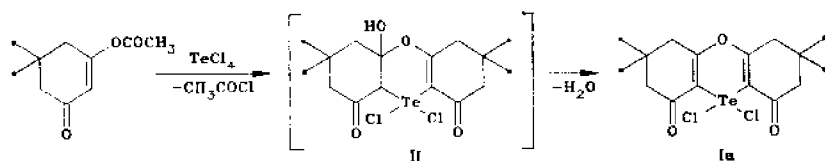
А. А. Максименко, Б. Б. Ривкин, И. Д. Садеков, В. И. Минкин

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОКСАТЕЛЛУРИНА

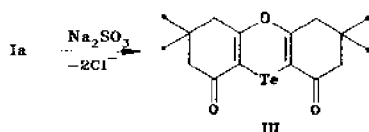
Взаимодействие енолацетата димедона с тетрахлоридом теллура приводит к производным октагидрофеноксателлурина. Енолацетаты циклогексано и метилэтилкетона при реакции с тетрахлоридом теллура или арилтеллуртрихлоридами дают соответствующие органилтеллуртрихлориды и диворганилтеллурдихлориды.

Методы получения и реакционная способность феноксателлурина и его производных (главным образом, 2,8-дизамещенных) достаточно хорошо изучены [1—12]. Однако до сих пор в литературе отсутствовали сведения о гидрированных производных феноксателлурина.

При исследовании нового метода синтеза σ -теллуранов, содержащих β -кетогруппы, и основанного на взаимодействии енолацетатов кетонов с тетрахлоридом теллура или арилтеллуртрихлоридами мы нашли новую реакцию, приводящую к получению неизвестных ранее октагидропроизводных феноксателлурина. При взаимодействии енолацетата димедона с тетрахлоридом теллура в ледяной уксусной кислоте с выходом 55—60% образуется 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидро-3,3,7,7-тетраметил-1,9-диоксофеноксателлурина-10,10-дихлорид (Ia). По аналогии с данными работы [13], касающимися свойств бис(циклогексан-1,3-дион-2-ил)метанов, можно предположить, что реакция протекает через промежуточное образование бис(5,5-диметилциклогексан-1,3-дион-2-ил)теллурдихлорида, существующего в равновесии со своей циклической полукетальной формой II. Последняя в кислой среде отщепляет молекулу воды с образованием соединения Ia:



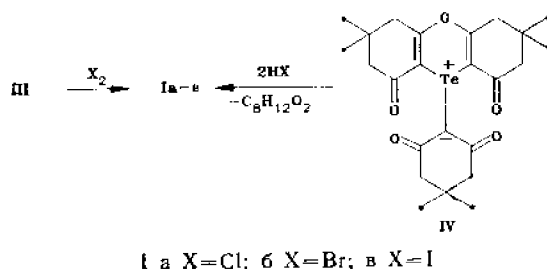
Теллурдихлорид Ia, подобно другим σ -теллуранам [14], с высоким выходом восстанавливается до соответствующего теллурида — 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидро-3,3,7,7-тетраметил-1,9-диоксофеноксателлурина (III) — сульфитом натрия:



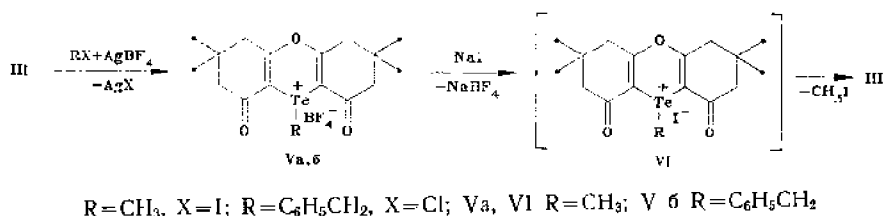
Строение соединения III доказано данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектроскопии. В ИК спектре соединения III наблюдается полоса поглощения при 1620 см^{-1} , отвечающая колебаниям карбонильной группы, сопряженной с двойной связью. Масс-спектр содержит интенсивный молекулярный пик с m/z 388, соответствующий структуре III. В спектре ПМР октагидрофеноксателлурина III обнаруживаются сигналы при 1,07 (с, 12H, CH_3); 2,32 (с, 4H, протоны в положениях 4, 6) и 2,42 м. д. (с, 4H, протоны в положениях 2, 8) (в дейтеро-

хлороформе). Поскольку метильные группы в соединении III изохронны (при обычной температуре дают общий сигнал), это свидетельствует о быстрой низкобарьерной инверсии циклогексеновых колец в этом соединении.

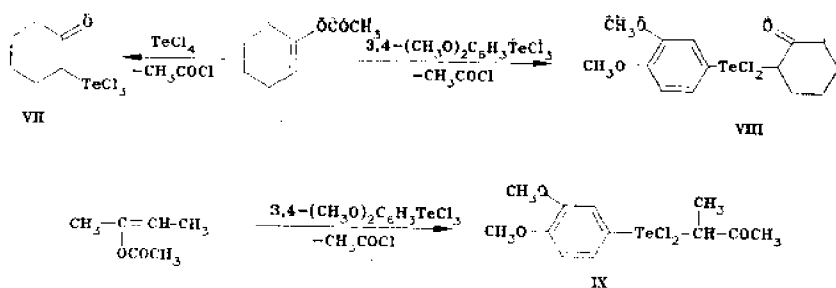
Соединение III обладает обычными для диорганителлуридов свойствами [14]. Оно легко окисляется галогенами: хлором, бромом, йодом, приводя к соответствующим σ -теллуранам Ia—в (X=Cl, Br, I) с количественными выходами. Эти же σ -теллураны были получены разработанным ранее [15—17] для синтеза подобного типа соединений методом, основанным на взаимодействии теллурунивого ильда IV, полученного по методике [18] (из Ia и димедона в присутствии триэтиламина), с соответствующими галогеноводородными кислотами. В спектре ПМР ильда IV наблюдаются сигналы трех неэквивалентных пар метильных групп. Это обусловлено пирамидальностью трехкоординированного атома теллура в ильде IV, вызывающей диастереотопию метильных групп циклогексеновых фрагментов.



Вследствие существенного ослабления нуклеофильных свойств атома теллура в соединении III под влиянием карбонильных групп октагидрофеноксателлурии III, как и другие трициклические теллуросодержащие системы (теллуроксантен [16] и 10-алкилфенотеллуразины [17]), может быть проалкилирован галогеналкилами только в присутствии борфторида серебра. Интересно, что в отличие от реакций других триорганителлуруниевых солей, содержащих слабонуклеофильные анионы [14], взаимодействие борфторида Va с йодидом натрия при комнатной температуре приводит не к йодиду триорганителлуруния VI, а к исходному гетероциклу III. Очевидно, под влиянием электроноакцепторных групп C=O соль VI элиминирует молекулу йодистого метила уже при комнатной температуре, тогда как для большинства других теллуруниевых солей этот процесс протекает только при нагревании:



Таким образом, взаимодействие енолацетата димедона с тетрахлоридом теллура протекает весьма специфично и приводит к гетероциклу Ia. Реакция ряда других енолацетатов кетонов (циклогексанона, метилэтилкетона) приводят к нециклическим продуктам, строение которых зависит от природы субстратов. Так, енолацетат циклогексанона реагирует как с тетрахлоридом теллура, так и с арилтеллуруттрихлоридами, давая σ -теллураны VII, VIII. В то же время взаимодействие енолацетата метилэтилкетона с 3,4-диметоксифенителлуруттрихлоридом приводит к σ -теллурану IX, тогда как в случае тетрахлорида теллура происходит восстановление последнего до металлического теллура.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ПМР сняты на спектрометре Tesla BS-487C (80 МГц).

Енолацетаты синтезированы по методу [19], а 3,4-диметоксифенилтеллуртрихлорид получен по методу [20].

1,2,3,4,6,7,8,9-Октагидро-3,3,7,7-тетраметил-1,9-диоксофеноксателлуриин-10,10-дихлорид (Ia). К раствору 40 г (0,149 моль) тетрахлорида теллура в 200 мл ледяной уксусной кислоты приливают в один прием 55 г (0,30 моль) енолацетата димедона. Смесь, окрашившуюся в оранжево-красный цвет, нагревают при 100° 30 мин. Охлаждают до $40-50^\circ$, отфильтровывают незначительное количество металлического теллура и прозрачный темно-красный фильтрат оставляют стоять при 5° на 2 сут. Выпадающий объемистый осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Выход 41 г (60%). Для очистки продукт реакции растворяют в минимальном количестве хлороформа, профильтровывают и к горячему фильтрату добавляют горячий четыреххлористый углерод до начала кристаллизации. Бесцветные тонкие иглы с т. пл. $227-228,5^\circ$. ИК спектр: 1645, 1618, 1573, 1345, 1312, 1285, 1266, 1232, 1180, 1155, 805, 785 см^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 1,03 (с, 12H, CH_3); 2,40 (с, 4H, протоны в положениях 4, 6); 2,67 м.д. (с, 4H, протоны в положениях 2, 8). Найдено: С 42,1; Н 4,6%. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Te}$. Вычислено: С 41,9; Н 4,4%.

1,2,3,4,6,7,8,9-Октагидро-3,3,7,7-тетраметил-1,9-диоксофеноксателлуриин (III). Раствор 15 г (32,7 ммоль) дихлорида Ia в 60 мл хлороформа смешивают в делительной воронке с раствором 8,8 г (0,07 моль) Na_2SO_3 в 100 мл воды и тщательно встряхивают 10—15 мин. Хлороформный слой из бесцветного становится оранжевым. Органический слой промывают 2×100 мл воды, высушивают над Na_2SO_4 и испаряют на воздухе. Выход 11,7 г (92%). Светло-оранжевые длинные тонкие иглы с т. пл. $183-184^\circ$ (из смеси бензола с этанолом). ИК спектр: 1622, 1587, 1415, 1350, 1335, 1300, 1255, 1187, 1155, 1135, 1020, 1005, 930, 895, 880 см^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 1,07 (с, 12H, CH_3); 2,32 (с, 4H, протоны в положениях 4, 6); 2,42 м.д. (с, 4H, протоны в положениях 2, 8). Найдено: С 49,9; Н 5,4%. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Te}$. Вычислено: С 49,5; Н 5,2%.

1,2,3,4,6,7,8,9-Октагидро-3,3,7,7-тетраметил-1,9-диоксофеноксателлуриин-10,10-дибромид (Ib). К раствору 2,0 г (5,16 ммоль) феноксателлурина III в 15 мл хлороформа приливают по каплям при перемешивании раствор 0,83 г (5,16 ммоль) брома в 10 мл хлороформа. Окраска раствора из оранжевой переходит в желтую. Раствор испаряют досуха и получают 2,8 г (100%) соединения Ib. Желтые иглы с т. пл. $202-204^\circ$ (из смеси диоксана с гексаном). Найдено: С 34,8; Н 3,5%. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_3\text{Te}$. Вычислено: С 35,1; Н 3,7%.

1,2,3,4,6,7,8,9-Октагидро-3,3,7,7-тетраметил-1,9-диоксофеноксателлуриин-10,10-диодид (Iв). К раствору 2,0 г (5,16 ммоль) феноксателлурина III в 15 мл хлороформа приливают по каплям при перемешивании раствор 1,31 г (5,16 ммоль) йода в 25 мл хлороформа. Раствор испаряют на воздухе досуха и получают 3,29 г (100%) диодида Iв. Красные кристаллы с т. пл. $193-195^\circ$ (из смеси бензола с гексаном). Найдено: С 29,8; Н 3,3%. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{O}_3\text{Te}$. Вычислено: С 30,0; Н 3,1%.

1,2,3,4,6,7,8,9-Октагидро-3,3,7,7-тетраметил-1,9-диоксофеноксателлуриин димедонил-ид (IV). В делительную воронку помещают раствор 10 г (21,8 ммоль) дихлорида Ia и 3,06 г (21,8 ммоль) димедона в 150 мл хлороформа. К прозрачному бесцветному раствору по каплям при встряхивании приливают 6,3 мл (45 ммоль) триэтиламина. Смесь мгновенно приобретает желтую окраску. Встряхивают 20 мин при комнатной темпера-

туре, смесь промывают 3×150 мл воды, хлороформный слой высушивают Na_2SO_4 и концентрируют на водяной бане до объема 30 мл. Из полученного темно-желтого раствора высаживают диэтиловым эфиром 8,70 г (76%) илида IV. Его растворяют в 30 мл хлороформа, раствор профильтровывают и к горячему фильтрату добавляют эфир до начала кристаллизации. Бледно-желтые мелкие кристаллы с т. пл. 198—200° (разл.). ИК спектр: 1628, 1585, 1538, 1315, 1285, 1270, 1215, 1180, 1155, 1030 см^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 0,80 (с, 6H); 0,91 (с, 6H); 1,05 (с, 6H); 2,08 (с, 4H); 2,33 (с, 4H); 2,67 (с, 4H). Найдено: С 54,6; Н 5,6%. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Te}$. Вычислено: С 54,8; Н 5,8%.

Борфторид 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидро-3,3,7,7,10-пентаметил-1,9-диоксофеноксателлурия (Va). К раствору 6,5 г (16,8 ммоль) феноксателлурина III и 3 мл (избыток) йодистого метила в 50 мл ацетона приливают при перемешивании раствор 3,30 г (17 ммоль) борфторида серебра в 30 мл ацетона. Раствор из оранжевого становится бесцветным и выпадает осадок йодида серебра. Кипятят смесь 1 ч, осадок отфильтровывают и фильтрат испаряют на воздухе досуха. Получают 7,9 г (96%) теллуруниевой соли Va. После перекристаллизации из минимального количества ацетона — крупные бесцветные кристаллы с т. пл. 219°. Найдено: С 41,5; Н 4,9%. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{O}_5\text{Te}$. Вычислено: С 41,7; Н 4,8%.

Аналогично получен борфторид 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидро-3,3,7,7-тетраметил-10-бензил-1,9-диоксофеноксателлурия (V6). Выход 82%. Бесцветные блестящие чешуйки с т. пл. 202° (из смеси ацетона с гексаном). Найдено: С 48,0; Н 5,0%. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{O}_5\text{Te}$. Вычислено: С 48,8; Н 4,8%.

Взаимодействие борфторида (Va) с йодидом натрия. К раствору 1 г (2,04 ммоль) теллуруниевой соли Va в 20 мл ацетона приливают раствор 0,4 г (2,15 ммоль) $\text{NaI} \times \text{H}_2\text{O}$ в 10 мл ацетона. Смесь тотчас приобретает оранжевую окраску. Добавляют 80 мл бензола и 80 мл воды, встряхивают, бензольный слой отделяют, высушивают азеотропной отгонкой и испаряют на воздухе. Получают 0,77 г (97%) оранжевых игл гетероцикла III.

2-Трихлортеллурициклогексанон (VII). К раствору 5,44 г (0,02 моль) тетрахлорида теллура в 50 мл эфира приливают 2,7 г (0,02 моль) енолацетата циклогексанона. Смесь краснеет и через 10 мин начинают выпадать бесцветные пластинки трихлорида VII. Вещество промывают эфиром и высушивают в вакууме. Получают 3,88 г (58%) кристаллов с т. пл. 109—110°. Вещество при хранении постепенно разлагается с выделением металлического теллура. Найдено: С 21,5; Н 2,8%. $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{OTe}$. Вычислено: С 21,8; Н 2,7%.

3,4-Диметоксифенил(2-циклогексанонил)теллурдихлорид (VIII). К раствору 3,7 г (0,01 моль) 3,4-диметоксифенилтеллуртрихлорида в 50 мл толуола прибавляют 1,5 г (0,11 моль) енолацетата циклогексанона. Смесь кипятят 30 мин, пропускают горячей через слой окиси алюминия и фильтрат испаряют на воздухе. Получают 2,58 г (58%) соединения VIII. Бесцветные иглы с т. пл. 174° (из метанола). Найдено: С 38,6; Н 4,2%. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{Te}$. Вычислено: С 38,8; Н 4,4%.

3,4-Диметоксифенил(1-метилпропанон-2-ил)теллурдихлорид (IX). К раствору 3,7 г (0,01 моль) 3,4-диметоксифенилтеллуртрихлорида в 20 мл бензола приливают 1,25 г (0,011 моль) енолацетата метилэтилкетона. Раствор кипятят 6 ч, пропускают через слой окиси алюминия и фильтрат испаряют на воздухе. Остаток масла при растирании с гексаном затвердевает. Выход 3,8 г (93%). Бесцветные иглы с т. пл. 106—107° (из метанола). Найдено: С 35,6; Н 3,8%. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{Te}$. Вычислено: С 35,4; Н 4,0%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drew H. D. K. J. Chem. Soc., 1926, p. 223.
2. Drew H. D. K. J. Chem. Soc., 1926, p. 3054.
3. Drew H. D. K., Thomason R. W. J. Chem. Soc., 1927, p. 116.
4. Drew H. D. K. J. Chem. Soc., 1928, p. 506.
5. Drew H. D. K. J. Chem. Soc., 1928, p. 511.
6. Campbell I. G. M. J. Chem. Soc., 1938, p. 37.
7. Vasiliu G., Gioaba A. Rev. Chim. (Bucharest), 1968, vol. 19, p. 253.
8. Vasiliu G., Gioaba A. Rev. Chim. (Bucharest), 1969, vol. 20, p. 357.
9. Gioaba A., Maior O. Rev. Chim. (Bucharest), 1970, vol. 21, p. 613.
10. Gioaba A., Maior O. Ann. Univ. Bucuresti, 1973, vol. 22, p. 111.
11. Gioaba A., Maior O., Mitran M. Rev. Roum. Chim., 1976, vol. 21, p. 733.

12. Gioaba A., Nedea M., Maior O. Rev. Roum. Chim., 1976, vol. 21, p. 739.
13. Лемба Я. К., Блумс Э. В., Лиелбриедис Н. Э. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 207.
14. Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И. Химия теллуриорганических соединений. Ростов-на-Дону: РГУ, 1983.
15. Садеков И. Д., Усачев А. И., Минкин В. И. ЖОХ, 1978, т. 48, с. 475.
16. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Минкин В. И. ХГС, 1980, № 10, с. 1342.
17. Садеков И. Д., Абакаров Г. М., Панов В. Б., Ухин Л. Ю., Гарновский А. Д., Минкин В. И. ХГС, 1985, № 6, с. 757.
18. Садеков И. Д., Усачев А. И., Брень В. А., Коробов М. С., Цеймах И. Д., Минкин В. И. ЖОХ, 1977, т. 47, с. 2232.
19. Мачинская И. В., Бархаш В. А. Реакции и методы исследования органических соединений. Л.; М.: Химия, 1964, с. 299.
20. Садеков И. Д., Саяпина Л. М., Бушков А. Я., Минкин В. И. ЖОХ, 1971, т. 41, с. 2713.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета
им. М. А. Суслова, Ростов-на-Дону 344090

Поступило 24 IV 1984

УДК 547.717'298.61'288:543.422.25

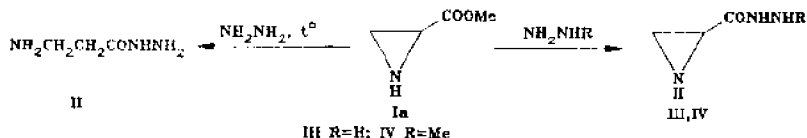
П. Т. Трапенциер, И. Я. Калвиньш, Э. Э. Лиепиньш, Э. Я. Лукевиц,
Г. А. Бреманис, А. В. Еремеев

РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АЗИРИДИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

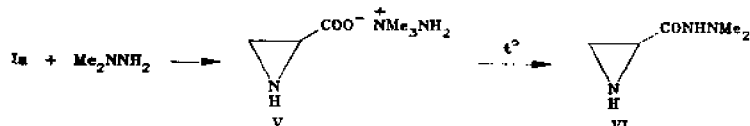
Взаимодействие метилового эфира азиридин-2-карбоновой кислоты с гидразином или алкилгидразинами приводит к соответствующим гидразидам, которые с кетонами образуют 2,2-дизамещенные 1,3,4-триазабицикло-[4.1.0]гептан-5-оны. С альдегидами получены соответствующие гидразоны. В результате взаимодействия амида и метилового эфира азиридин-2-карбоновой кислоты с альдегидами получен ряд азиридинокарбинолов.

Методы синтеза функционально замещенных азиридинов с электроноакцепторными заместителями изучены достаточно широко [1, 2]. Неудачными оказались лишь попытки получить гидразиды азиридин-2-карбоновой кислоты [3]. Метилловый эфир 1-трет-бутилазиридин-2-карбоновой кислоты реагирует с гидразином с образованием продуктов раскрытия азиридинового цикла. Тем не менее, соответствующие гидразиды представляют интерес в связи с обнаружением у производных азиридинов иммуностимулирующих свойств [4], а также как исходные для синтеза новых гетероциклических систем.

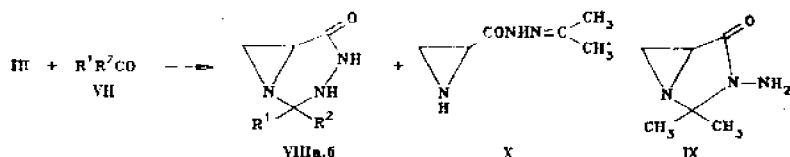
Поэтому нами исследовано взаимодействие метилового эфира азиридин-2-карбоновой кислоты (Ia) с безводным гидразином и алкилгидразинами. Реакция эфира Ia с безводным гидразином при 60° в течение 1 ч приводит к образованию гидразида II, выделенного в виде хлористоводородной соли. При температуре от -5° до -10° в отсутствие растворителя реакция протекает с сохранением азиридинового кольца и приводит к гидразидам азиридин-2-карбоновой кислоты III и IV.



В реакции диметилгидразина с эфиром Ia последний выступает в качестве алкилирующего, а не ацилирующего агента, что приводит к образованию соли V. При последующем нагревании последней в вакууме при 120—140° происходит 1,2-перемещение ацильной группы с отщеплением метилового спирта и образованием гидразида VI. Подобная реакция алкилирования ранее была отмечена на примере взаимодействия эфиров ароматических кислот с диметилгидразином [5, 6].



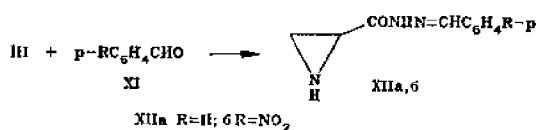
Учитывая наличие в молекуле гидразида III трех «аминогрупп» различной реакционной способности, мы изучили его реакции с карбонильными соединениями. При взаимодействии гидразида III с кетонами VII при повышенных температурах в избытке кетона получены соединения нового класса — 2,2-дизамещенные 1,3,4-триазабицикло-[4.1.0]гептан-5-оны (VIII).



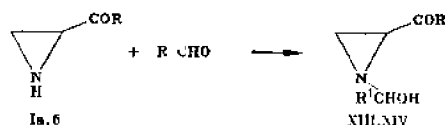
VIII a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; 6 $\text{R}^1 - \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$

В спектре ЯМР ^1H продукта взаимодействия гидразида III с ацетонм резонанс протонов CH_3 наблюдается при δ 1,19 и 1,15 м.д., азиридиновых протонов — при 2,28, 2,58 и 1,80 м.д.; кроме того, в спектре присутствуют сигналы двух различных протонов NH при 5,2 и 8,6 м.д. Анизотропность метильных групп и их химические сдвиги указывают на образование циклического продукта реакции. Незквивалентность атомов углерода обих метильных групп в спектре ЯМР ^{13}C и химический сдвиг четырехзамещенного атома углерода (67,6 м.д.) подтверждают циклическую структуру VIIIa. Наличие двух сигналов протонов NH с сильно отличающимися химическими сдвигами доказывает образование соединения VIIIa, но не альтернативной структуры IX, в спектре которой, по аналогии с другими гидрамидами, должен наблюдаться только один сигнал протонов NH_2 . Более легкое образование бициклической системы VIIIa в нашем случае по сравнению с другими аминами [7], вероятно, можно объяснить уменьшением стерических затруднений между азиридиновым циклом и группами CH_3 в молекуле VIIIa по сравнению с IX. Наряду с соединением VIIIa получен гидразон X, который может образоваться параллельно. Структура гидразона X доказана спектром ЯМР ^1H .

В реакции гидразида III с ароматическими альдегидами XIa, 6 в среде метилового спирта образуются только соответствующие гидразоны XIIa, 6.



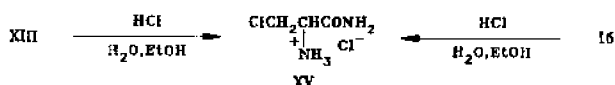
С целью изучения возможностей синтеза других гетероциклических систем мы исследовали реакции метилового эфира (Ia) и амида азиридин-2-карбоновой кислоты (I6) с альдегидами в метаноле и показали, что образуются карбинолы XIII и XIV.



Ia, XIV $\text{R}=\text{OMe}$; I6, XIII $\text{R}=\text{NH}_2$; XIII $\text{R}^1=\text{CCl}_3$; XIV $\text{R}^1=\text{H}$

В связи с тем что реакции α -аминолов до сих пор мало изучены, мы исследовали превращения карбинола XIII в условиях кислотного гидролиза. Наряду с характерным для производных азиридин-2-карбоновой кислоты раскрытием цикла по связи $\text{N}-\text{C}_{(3)}$ [8] было обнаружено и отщепление альдегидного компонента с образованием производного аланина XV. Соединение XV было получено также встречным синтезом — гидролизом амида I6. Раскрытие азиридинового цикла как в случае

карбинола XIII, так и в случае амида Ib протекает по связи N—C₍₃₎ одинаково в спиртовой и водной средах.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, гексахлорбутадие- или в жидкой пленке, спектры ЯМР ¹H и ¹³C — на спектрометрах Perkin—Elmer R12A (60 МГц) и Bruker WH 90/DS (90 МГц); внутренний стандарт — ГМДС (для ¹H) и циклогексан (δ 27,44 м.д.) (для ¹³C). Температуры плавления определены на столике Кюфлера.

Характеристики соединений III, IV, VI и XII приведены в табл. 1, 2.

3-Аминопропионгидразид (II). Смесь 3,03 г (0,03 моль) эфира Ia и 0,9 г (30 ммоль) безводного гидразина в течение 1 ч нагревают на водяной бане в атмосфере азота. Реакционную смесь упаривают при давлении 10⁻³ мм и анализируют методом ПМР. Спектр ПМР (в D₂O): δ 2,89 (2H, т, CH₂), 2,46 м.д. (2H, т, CH₂). Остаток растворяют в смеси этанола с эфиром и при 0° добавляют раствор хлористого водорода в эфире. Осадок фильтруют и кристаллизуют из этанола. Выход 4,4 г (83%); бесцветные кристаллы с т. пл. 223—224°. Спектр ПМР (в D₂O): δ 2,70 (2H, т, CH₂), 3,30 м.д. (2H, т, CH₂). Найдено: С 20,5; Н 5,6; N 23,8%. C₃H₉N₃O · 2HCl. Вычислено: С 20,5; Н 5,7; N 23,9%.

Гидразид азиридин-2-карбоновой кислоты (III). К 10,1 г (0,1 моль) эфира Ia при температуре от -5° до -10° при перемешивании в течение 20 мин добавляют по каплям 3,2 г (0,1 моль) безводного гидразина. Перемешивают еще 1 ч. Когда масса становится густой и начинает затвердевать, добавляют 100 мл эфира. Перемешивание продолжают 4 ч при 20°, осадок отфильтровывают и кристаллизуют из этанола.

Таблица 1

Характеристики гидразидов и арилиденгидразидов азиридин-2-карбоновой кислоты

Соединение	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
		С	Н	N		С	Н	N	
III	125—126	35,8	7,2	41,6	C ₃ H ₇ N ₃ O	35,6	6,9	41,6	90
IV	109—111	41,4	7,8	36,3	C ₄ H ₉ N ₃ O	41,7	7,9	36,5	65
VI	89	50,9	6,8	29,5	C ₈ H ₁₁ N ₃ O	51,1	7,1	29,8	12
XIIa	137—139	63,4	5,6	22,0	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O	63,5	5,8	22,2	64
XIIb	203—204	51,0	4,1	30,0	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₃	51,3	4,3	23,9	59

Таблица 2

Спектры ЯМР ¹H гидразидов и арилиденгидразидов азиридин-2-карбоновой кислоты

Соединение	Растворитель	δ, м.д.					J, Гц		
		2-H	3-H _{транс}	3-H _{цис}	1-H	другие протоны	J ₂₃ цис	J ₂₃ транс	J ₃₃
III	DMCO-D ₆	2,30	1,60	1,68	3,3	3,3 (NH ₂), 9,4 (CONH)	5,0	3,1	1,9
IV*	DMCO-D ₆	2,29	1,62	1,62	1,1	2,42 (CH ₃), 4,7 (NH), 9,5 (CONH)	—	—	—
VI	D ₂ O	2,47	1,91	1,83	—	2,52 (CH ₃)	5,4	3,3	0,8
	D ₂ O	2,46	1,91	1,84	—	2,52 (CH ₃)	5,9	3,5	0,7
XIIa	DMCO-D ₆	1,8	1,8	2,0	2,0	7,3, 7,8 (C ₆ H ₅)	—	—	—
XIIb	CF ₃ COOH	5,10	3,4	3,4	—	8,05, 8,25 (CH)	—	—	—
						7,96, 8,35 (C ₆ H ₄), 8,30 (CH)			

* Параметры спектров ЯМР ¹³C и ¹⁵N приведены в работе [9].

N'-Метилгидразид азиридин-2-карбоновой кислоты (IV). К 10,1 г (0,1 моль) эфира Ia в атмосфере азота при 0° приливают 4,6 г (0,1 моль) метилгидразина и оставляют в холодильнике на 24 ч. К смеси добавляют 100 мл эфира и осадок отфильтровывают. Кристаллизуют из ацетонитрила.

Триметилгидразинная соль азиридин-2-карбоновой кислоты (V). Смесь 5,05 г (0,05 моль) эфира Ia и 30 мл 1,1-диметилгидразина кипятят с обратным холодильником 24 ч. Бесцветный осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Кристаллизуют из этанола. Выход 5,22 г (65%); бесцветные кристаллы с т. пл. 210—212°. Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-D_6): δ 1,41 (1H, кв, 3-H), 1,62 (1H, кв, 3-H), 2,08 (1H, кв, 2-H), 2,8 (1H, с, NH_2), 3,44 (9H, с, NCH_3), 6,7 м.д. (2H, с, NH_2). Найдено: С 44,5; Н 9,1; N 26,0%. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено: С 44,7; Н 9,3; N 26,1%.

Диметилгидразид азиридин-2-карбоновой кислоты (VI). Нагревают 0,3 г (0,019 моль) соли V при 120—140° при 0,005 мм. Собирают фракцию с т. кип. 65—70° (0,005 мм). При длительном выдерживании вязкая масса кристаллизуется. Смесь растирают с эфиром, отфильтровывают бесцветный осадок.

Реакция гидразида азиридин-2-карбоновой кислоты с ацетоном. К 10,1 г (0,1 моль) гидразида III добавляют 23,2 г (0,4 моль) ацетона. Реакционную смесь нагревают 10—20 ч при 50—60°, упаривают досуха и обрабатывают хлороформом. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из ацетонитрила. Выход изопропилиденгидразида азиридин-2-карбоновой кислоты (X) 0,2 г (1,5%); бесцветные кристаллы с т. пл. 121—122°. Спектр ЯМР ^1H (в CD_3OD): δ 2,67 (1H, д.д., $J=3,1$ и 5,6 Гц, 3-H), 1,88 (1H, д.д., $J=1,1$ и 3,1 Гц, 3-H_{транс}), 1,83 (1H, д.д., $J=1,1$ и 5,6 Гц, 3-H_{цис}), 2,03 и 1,96 м.д. (3H и 3H, с, CH_3). Раствор хлороформа упаривают досуха и остаток кристаллизуют из ацетона. Получают 11,7 г (84%) бесцветных кристаллов 2,2-диметил-1,3,4-триазабицикло[4.1.0]гептан-5-она (VIIIa) с т. пл. 126—127°. ИК спектр (в вазелиновом масле): 1680 (C=O), 3180 (NH), 3270 cm^{-1} (NH). Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-D_6): δ 1,15 и 1,19 (3H и 3H, с, CH_3), 1,80 (1H, д, $J=5,6$ Гц, 7-H_{транс}), 2,28 (1H, д.д., $J=2,7$ и 5,7 Гц, 6-H), 2,58 (1H, д, $J=2,7$ Гц, 7-H_{цис}), 5,2 (1H, с, 3-H), 8,6 м.д. (1H, с, 4-H). Спектр ЯМР ^{13}C (в DMCO-D_6): δ 169,1 (с, C=O), 67,6 (с, $\text{C}_{(2)}$), 32,8 (д, $\text{C}_{(6)}$), 24,6 (т, $\text{C}_{(7)}$), 25,2 и 25,0 м.д. (кв, CH_3). Найдено: С 50,8; Н 7,7; N 29,6%. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено: С 51,1; Н 7,8; N 29,8%.

2,2-Циклогексанспиро-1,3,4-триазабицикло[4.1.0]гептан-5-он (VIIIb). К 10,1 г (0,1 моль) гидразида III добавляют 39,8 г (0,4 моль) циклогексанона. Реакционную смесь нагревают 20—30 ч при 60—80°, упаривают досуха и остаток кристаллизуют из ацетона. Получают 14,1 г (71%) бесцветных кристаллов VIIIb с т. пл. 149—150°. ИК спектр (в вазелиновом масле): 1697 (C=O), 3205 и 3287 cm^{-1} (NH). Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-D_6): δ 1,50 (10H, с, протоны циклогексанового кольца), 1,78 (1H, д, $J=5,6$ Гц, 7-H), 2,30 (1H, м, 6-H), 2,58 (1H, д, $J=2,8$ Гц, 7-H), 4,9 (1H, с, 3-H), 8,4 м.д. (1H, с, 4-H). Спектр ЯМР ^{13}C (в DMCO-D_6): δ 169,1 (с, C=O), 69,0 (с, $\text{C}_{(2)}$), 32,8 (д, $\text{C}_{(6)}$), 26,8 (т, $\text{C}_{(7)}$), 34,8 и 33,6 (т, $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(7)}$), 22,9 и 22,6 (т, $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(6)}$), 24,2 м.д. (т, $\text{C}_{(5)}$). Найдено: С 59,3; Н 8,2; N 23,0%. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено: С 59,6; Н 8,2; N 23,2%.

Арилиденгидразиды азиридин-2-карбоновой кислоты (XIIa, б). Смесь 2,02 г (0,02 моль) гидразида III, 0,02 моль альдегида XIa, б и 60 мл метанола нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 ч. Растворитель отгоняют и остаток растирают эфиром. Желтый осадок фильтруют и кристаллизуют из бензола или диметилформамида.

Амид 1-(1-оксид-2,2,2-трихлорэтил)азиридин-2-карбоновой кислоты (XIII). К суспензии 21,5 г (0,25 моль) амида Ib в 300 мл хлороформа приливают 35,0 мл (0,25 моль) триэтиламина. При комнатной температуре прибавляют раствор 41,35 г (0,25 моль) хлоральгидрата в 300 мл хлороформа. Осадок отфильтровывают. Фильтрат оставляют при 20° на 24 ч. Выпадает бесцветный осадок карбинола XIII. Выход 48,5 г (82%). Т. пл. 68—69° (из хлороформа). Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-D_6): δ 1,92 (2H, д, $J=5,0$ Гц, 3-H), 2,61 (1H, м, 2-H), 4,37 (1H, д, $J=6,0$ Гц, CH—O), 6,78 и 7,06 (1H и 1H, с, CONH₂), 7,46 м.д. (1H, д, $J=6,0$ Гц, OH). Найдено: С 25,3; Н 3,2; N 12,0%. $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено: С 25,7; Н 3,0; N 12,0%.

Метилловый эфир 1-(оксиметил)азиридин-2-карбоновой кислоты (XIV). В раствор 6,6 г (0,06 моль) эфира Ia в 100 мл эфира в течение 15 мин продувают ток формальдегида, полученного при деполимеризации при 130° 20 г (0,6 моль) параформа. Перемешивают 1 ч при 25—30°, отфильтровывают непрореагировавший параформ. Фильтрат

упаривают и перегоняют. Т. кип. 100° (0,003 мм). Выход 4,6 г (59%). Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3): δ 1,90 (1H, д. д., $J=1,0$ и 6,3 Гц, 3- $\text{H}_{\text{грав.}}$), 2,11 (1H, д. д., $J=1,0$ и 3,3 Гц, 3- $\text{H}_{\text{вис.}}$), 2,43 (1H, д. д., $J=3,3$ и 6,3 Гц, 2-H), 3,73 (3H, с, OCH_3), 4,12 (2H, с, NCH_2O), 4,8 м. д. (1H, с, OH). Найдено: С 45,9; Н 6,7; N 10,5%. $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$. Вычислено: С 45,8; Н 6,9; N 10,7%.

Гидрохлорид 2-амино-3-хлорпропионамида (XV). А. Растворяют 4,67 г (0,02 моль) карбинола XIII в 200 мл 5% соляной кислоты. Оставляют при 20° на 48 ч. Полученный осадок отфильтровывают. Выход 2,6 г (82%); бесцветные кристаллы с т. пл. $193\text{--}195^{\circ}$ (разл., из смеси этанол—пропанол-2, 1:1). Спектр ЯМР ^1H (в D_2O): δ 4,05 (2H, д., $J=4,4$ Гц, CH_2), 4,48 м. д. (1H, т., $J=4,4$ Гц, CH). Найдено: С 22,6; Н 5,0; N 17,9%. $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Вычислено: С 22,7; Н 5,1; N 17,6%.

Б. К раствору 4,7 г (0,02 моль) карбинола XIII в 20 мл этанола при перемешивании при 0° добавляют по каплям эфир, насыщенный сухим хлористым водородом. Смесь оставляют на 24 ч при комнатной температуре, осадок отфильтровывают и кристаллизуют из смеси этанол—изопропиловый спирт, 1:1. Выход 1,9 г (60%); т. пл. $193\text{--}194^{\circ}$ (разл.). Спектр ЯМР ^1H (в $\text{DMSO-}d_6$): δ 4,2 (3H, м, CHCH_2), 7,67 и 8,18 (1H и 1H, с, CONH_2), 8,5 м. д. (3H, с, N^+H_3).

В. К раствору 2,15 г (0,025 моль) амида Ib в 30 мл этанола при перемешивании при 0° добавляют по каплям эфир, насыщенный сухим хлористым водородом. Смесь выдерживают при комнатной температуре 24 ч, осадок фильтруют и кристаллизуют из смеси этанол—изопропиловый спирт, 1:1. Выход 3,1 г (73%); т. пл. $193\text{--}195^{\circ}$ (разл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиллер С. А., Еремеев А. В., Калвиньш И. Я., Лиепиньш Э. Э., Семенихина В. Г. ХГС, 1975, № 12, с. 1625.
2. Трапенциер П. Т., Калвиньш И. Я., Лиепиньш Э. Э., Лукевиц Э., Каусс В. Я. ХГС, 1985, № 8, в печати.
3. Deyrup J. A., Clough S. C. J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 3592.
4. Luckenbach G. A., Cortescampeao D., Modolell M. L., Munder P. G., Bicker U. Exp. Pathol., 1981, vol. 19, p. 37.
5. Nemmatollahi I., Kasina S., Maness D. J. Heterocycl. Chem., 1974, vol. 11, p. 351.
6. Wawzonek S. Org. Prep. Proced., 1974, vol. 6, p. 69.
7. Лобанов П. С., Полторак А. Н., Потехин А. А. ЖОрХ, 1978, т. 14, вып. 5, с. 1086.
8. Kyburz E., Els H., Majnoni St., Planta C. von, Furst A., Plattner Pl. A. Helv. Chim. Acta, 1966, vol. 49, p. 359.
9. Лиепиньш Э. Э., Калвиньш И. Я., Трапенциер П. Т. ХГС, 1984, № 11, с. 1231.

Институт органического синтеза
АН Латвийской ССР, Рига 226006

Поступило 7 VI 1984

УДК 547.759.2'3'556.8'594:541.124'127:543.422.6

Н. М. Пржевальский, М. Е. Клецкий, И. И. Грандберг,
Л. Ю. Костромина**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ФИШЕРА. ПЕРЕГРУППИРОВКА
N-МЕТИЛФЕНИЛГИДРАЗОНА ЦИКЛОГЕКСАНОНА
И N,N'-ДИМЕТИЛ-N-ФЕНИЛ-N'-(1-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ)-
ГИДРАЗИНА В 9-МЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛ**

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика термической и кислотнo-катализируемой реакции Фишера на примере N-метилфенилгидразона циклогексанона и N,N'-диметил-N-фенил-N'-(1-циклогексенил)гидразина. Показано, что стадия образования углерод-углеродной связи в этой реакции протекает по механизму [3,3]-сигматропного сдвига. Указанный вывод подтвержден MINDO/3 расчетами перегруппировки модельного дивинилгидразина.

Ранее [1, 2] мы сообщили, что ключевая стадия реакции индолизаии по Фишеру (образование углерод-углеродной связи) протекает по механизму [3,3]-сигматропной перегруппировки. Этот вывод был сделан на основании малого влияния заместителей на соотношение изомерных N-арилтетрагидрокарбазолов, образующихся в этой реакции из несимметрично замещенных N,N-диарилгидразонов циклогексанона. Вместе с тем при изучении внутримолекулярной циклизации, по Штолле *мета*-замещенных хлорацетилдиариламинов мы установили, что имеет место высокая селективность атаки карбокатиона на фенильные ядра с более донорными заместителями [3]. Эти результаты в совокупности с данными [1, 2] говорят, на наш взгляд, о нецелесообразности подхода к основной стадии реакции Фишера как к электрофильному замещению.

Для более глубокого понимания механизма реакции индолизаии было необходимо получить кинетические и термодинамические параметры этого процесса, а также данные квантовохимических расчетов.

Известно несколько работ [4—7], в которых была измерена скорость циклизации в кислых средах различных замещенных в бензольном и циклогексановом кольцах гидразонов типа I (см. схему 1). Результаты кинетических исследований, выполненных в работах [4—6], обстоятельно обсуждены в обзоре [8].

Один из основных выводов, сделанный авторами [4—8], заключался в том, что лимитирующей стадией реакции Фишера является катализируемое кислотой таутомерное превращение гидразона I в енгидразин IIa. Отметим, что кинетические данные о перегруппировке енгидразинов типа II отсутствуют, за исключением полуквалифических измерений [9, 10]. Кроме того, в упомянутых работах [4—7] авторы исследовали кинетику кислотнo-катализируемой реакции, а термический процесс до настоящего времени оставался неизученным.

В данной работе мы сообщаем о результатах изучения спектрофотометрическим методом кинетики перегруппировки N-метилфенилгидразона циклогексанона (I) и N,N'-диметил-N-фенил-N'-(1-циклогексенил)-гидразина (II) в 9-метил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол (IV).

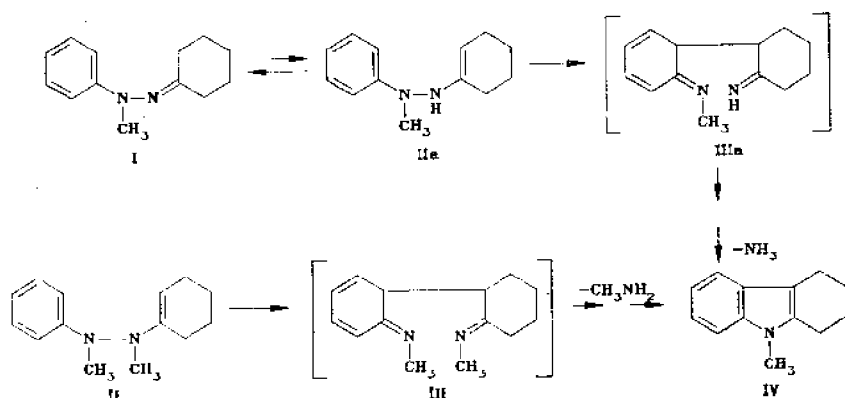
При выборе гидразона I и енгидразина II в качестве модельных систем мы исходили из того, что указанные соединения легко и с высоким выходом образуют тетрагидрокарбазол IV, а перегруппировка енгидразина II позволяет в «чистом виде» изучить основную стадию реакции Фишера, т. е. переход гидразина II→дисоциация III. Наконец, при сравнении скоростей двух процессов, а именно, I→IV и II→IV, можно оце-

Константы скорости и параметры

Условия реакции		Термическая реакция		
растворитель	T, °C	$k \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \pm 0,2$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.
Этиленгликоль	60	0,31	} 15,5	-37 ± 1
	80	1,24		
	120	13,05		
Диамилловый эфир	60	0,28	} 16,2	-36 ± 1
	80	1,20		
	120	14,05		
Декан	60	0,21	} 17,4	-32 ± 1
	80	1,00		
	120	13,75		

* При соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—I}$, 0,1 : 1 и 20 : 1, значения константы скорости реакции вствии CH_3ONa (2 моль на 1 моль I) $k = 1,30 \cdot 10^{-5}$ (80°).

Схема 1



нить вклад стадии изомеризации $\text{I} \rightleftharpoons \text{IIa}$ в общую скорость процесса (если не учитывать возможное влияние группы CH_3 у β -атома азота).

При исследовании кинетики перегруппировки гидразона I и энгидразина II мы изучили влияние растворителей (этиленгликоль, диамилловый

Константы скорости и параметры

Растворитель	Термическая реакция			
	T, °C	$k \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \pm 0,2$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.
Этиленгликоль	60	1,49	} 15,0	-36 ± 2
	70	2,92		
	80	5,70		
Диамилловый эфир	60	1,28	} 14,8	-37 ± 2
	70	2,48		
	80	4,90		
Декан	60	2,11	} 15,0	-36 ± 2
	70	1,08		
	80	4,10		

* При соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—II}$, 0,1 : 1 и 20 : 1, значения константы скорости реак присутствия CH_3ONa (2 моль на 1 моль II) $k = 5,8 \cdot 10^{-5}$ (80°).

активации реакции I→IV

Кислотно-катализируемая реакция*					
H ₂ SO ₄ —I, 2 : 1			(CH ₃) ₃ CCOOH—I, 2 : 1		
$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \pm 0,2$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \pm 0,2$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.
2,86 10,00 80,96	13,8	$-42,6 \pm 0,8$	0,35 1,41 14,40	16,2	-36 ± 1
2,65 9,82 89,22			0,38 1,50 16,58		
	14,5	$-36,1 \pm 0,8$		15,5	-37 ± 1

I→IV в этиленгликоле соответственно $2,2 \cdot 10^{-5}$ (60°) и $24,7 \cdot 10^{-5}$ (50°), а в присут-

эфир, декан) и кислотности среды (серная кислота в различных соотношениях к реагенту, триметилуксусная кислота) на скорость образования тетрагидрокарбазола IV.

Результаты кинетических измерений и энергетические параметры реакций I→IV и II→IV приведены в табл. 1 и 2.

При обсуждении полученных данных по кинетике перегруппировки гидразона I и энгидразина II необходимо выделить следующие основные моменты.

Во-первых, как термическая, так и кислотно-катализируемая перегруппировки энгидразина II протекают быстрее, чем соответствующие реакции для гидразона I. Отсюда следует, что стадия изомеризации $I \rightleftharpoons II$ вносит существенный вклад в общую скорость процесса образования тетрагидрокарбазола IV. Во-вторых, природа растворителя мало влияет на скорость реакции индолизации. В-третьих, во всех изученных случаях реакция Фишера имеет первый порядок и достаточно высокие отрицательные значения энтропии активации. Последние два вывода позволяют отнести эту перегруппировку к классу согласованных [3,3]-сигматропных процессов.

Рассмотрим теперь более подробно влияние кислотности среды на скорость реакции. Из данных табл. 2 видно, что фактор ускорения пере-

Таблица 2

активации реакции II→IV

Кислотно-катализируемая реакция*						
H ₂ SO ₄ —II, 2 : 1				(CH ₃) ₃ CCOOH—II, 2 : 1		
$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \pm 0,2$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \pm 0,2$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.
44 50 60	226,8 342,8 660,0	13,4	-31 ± 1	18,2 27,2 56,1	14,3	-30 ± 1
44 50 60	211 310 590			12,4 18,8 39,7		
		12,9	-31 ± 1		14,7	-29 ± 1

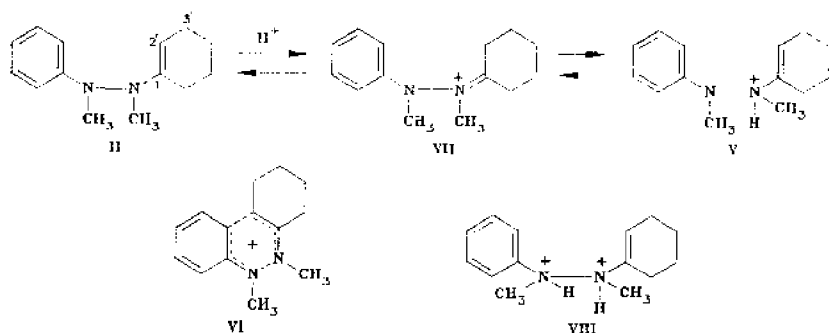
ции II→IV в этиленгликоле соответственно $228 \cdot 10^{-5}$ (50°) и $445 \cdot 10^{-5}$ (30°), а в

группировки енгидразина, катализируемой серной кислотой (2 моль H_2SO_4 на 1 моль реагента), по сравнению с термической при 60° составляет ~ 400 . Поскольку лимитирующей стадией перегруппировки енгидразина II является стадия образования углерод-углеродной связи (это подтверждается полным совпадением констант скоростей, рассчитанных по реагенту и продукту), то сильное ускорение реакции в присутствии кислоты свидетельствует в пользу наличия в данном случае зарядно-индуцируемой *пери*-циклической реакции [11]. Этот вывод согласуется с данными [9, 10]. Указанная реакция протекает так быстро потому, что в шестичленном переходном состоянии VI положительный заряд не локализован на атоме азота так, как, например, изображено в структуре V, а делокализован в определенной степени между всеми шестью атомами (схема 2). Аналогичное ускорение наблюдается в кислотно-катализируемой ароматической аминокляйзеновской перегруппировке, для которой с помощью метода МОХ и теории возмущения первого порядка была подтверждена возможность делокализации заряда в переходном состоянии [12].

Перегруппировка гидразона I ускоряется в присутствии 2 моль серной кислоты в ~ 10 раз. Полученные нами значения констант скоростей этого процесса близки к приведенным в работе [7] для реакции, катализируемой соляной кислотой в водно-метанольном растворе. Заметное влияние на скорость индолизации гидразона I и енгидразина II оказывают концентрация и сила кислоты. Так, добавка серной кислоты из расчета 0,1 моль на 1 моль реагента приводит к меньшему ускорению реакции, чем при соотношении 2:1, а больший избыток кислоты вызывает дополнительное увеличение константы скорости (см. табл. 1, 2).

Эти данные, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Как показано в [9, 10], протонирование енгидразинов типа II происходит по атому углерода $\text{C}_{(2)}$ циклогексанового кольца и приводит к образованию гидразониевой соли VII, которая в растворе находится в равновесии с солью енгидразина V (схема 2). Кроме того, известно, что энергия связывающих молекулярных орбиталей 1- или 2-азааллильных систем, имеющих положительный заряд, ниже энергии МО соответствующей незаряженной системы [13].

Схема 2



Так как именно комбинация двух азааллильных радикалов представляет собой переходное состояние аза-коуповской перегруппировки (реакция Фишера — частный случай такой реакции), которая также ускоряется в присутствии кислоты [13], то отсюда следует, что соединения типа V является более реакционноспособным, чем енгидразин II. Концентрация протонированных форм VII и V и, следовательно, скорость реакции тем выше, чем больше концентрация кислоты, так как основность енгидразинов невысока.

Такая закономерность и наблюдается экспериментально. Помимо этого, нельзя исключить из рассмотрения возможность образования дипротонированных молекул VIII (в присутствии большого избытка кислоты), в которых еще более облегчен разрыв связи азот—азот. С другой

стороны, такая слабая кислота, как триметилуксусная, не может так же эффективно протонировать енгидразин II, как серная кислота. Поэтому скорость реакции, катализируемой триметилуксусной кислотой, заметно ниже скорости реакции в присутствии серной кислоты.

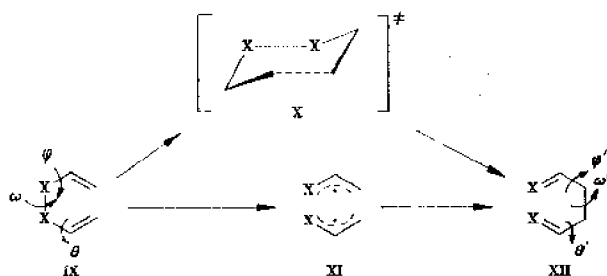
Добавление к реакционной смеси метилата натрия (2 моль на 1 моль реагента) не оказывает заметного влияния на скорость реакции индолизации соединений I и II. Этот результат говорит об отсутствии щелочного катализа в реакции Фишера. Аналогичный вывод был сделан ранее на качественном уровне в работе [14].

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные о влиянии кислотности среды на скорость реакции Фишера не противоречат концепции о согласованном характере стадии образования углерод-углеродной связи (II→III).

Мы полагаем, что квантовохимическое изучение этой реакции может дать дополнительную информацию о ее механизме.

Стадия II→III, описываемая модельным механизмом [3,3]-сигматропной миграции (на схеме 3 $X=NH$), детально изучалась в целом ряде экспериментальных работ [15] для углеводородного аналога ($X=CH_2$):

Схема 3



Однако до недавнего времени даже механизм [3,3]-сигматропной реакции в 1,5-гексадиене ($X=CH_2$) оставался спорным, и в первую очередь не было ясно, является эта реакция согласованной ($IX \rightarrow X \rightarrow XII$) или постадийной ($IX \rightarrow XI \rightarrow XII$). Ранние экспериментальные работы [16, 17] по изучению стереохимии реакции не позволяли сделать выбор между обоими механизмами; термохимические расчеты [18] по аддитивной схеме [19] указывали на согласованность перегруппировки Коупа, а расчеты методом MINDO/3 [20], хотя и показали наличие на пути реакции с минимальной энергией локального минимума, соответствующего структуре X ($X=CH_2$), но глубина его не превышала 3 ккал/моль, что все же не позволяло однозначно отнести перегруппировку Коупа к несогласованному типу, так как известно, что метод MINDO/3 переоценивает стабильность гипервалентных структур [21]. Включение КВ в расчеты MINDO/3 [20] резко стабилизировало структуру интермедиата и указывало на постадийность механизма.

И только недавние исследования [18] вторичных кинетических изотопных эффектов в перегруппировках замещенных 1,5-гексадиенов однозначно указали на согласованность реакции Коупа. Таким образом, включение КВ в полуэмпирическую схему MINDO/3 из-за конфигурационно-параметризационной ошибки [22] приводит к ошибочным результатам. Расчеты методом MINDO/3 без учета КВ достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными в воспроизведении как величин активационных барьеров, так и энергетической разности между кресловидной и ваннообразной конформациями переходных состояний. Учитывая это обстоятельство, в настоящей работе мы воспользовались методом MINDO/3 в одностепенном приближении для изучения перегруппировки модельного дивинилгидразина IX ($X=NH$).

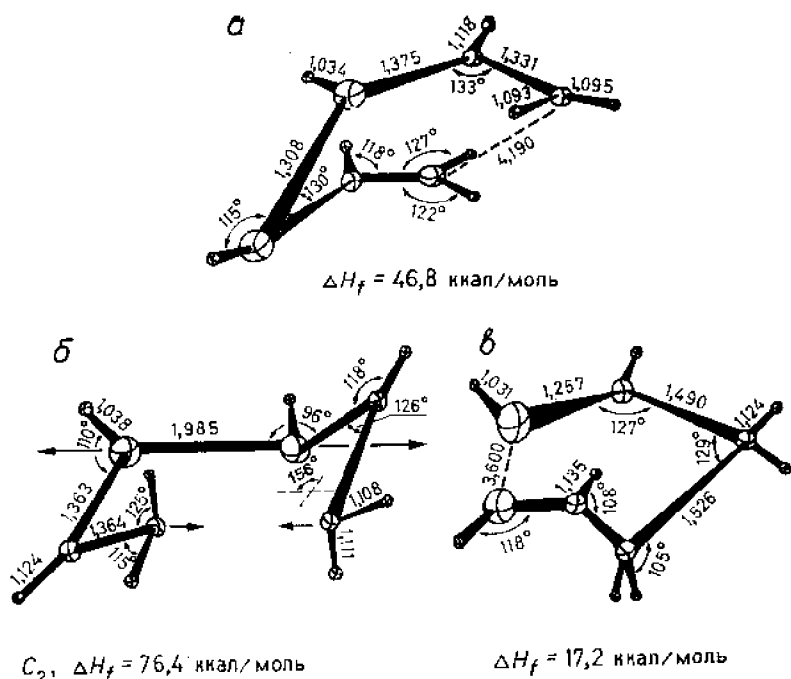


Рис. 1. Геометрия состояния перегруппировки IX→XII, рассчитанная методом MINDO/3:

а — исходное, б — переходное, в — конечное. Числа вдоль связей — длины связей в Å.

В основном IX и конечном XII состояниях реакции молекулы допускают заторможенное внутреннее вращение по углам ω , φ и θ . Полная поверхность потенциальной энергии (ППЭ) изомеризации по трем углам нами не исследовалась, а оценивалась только относительная устойчивость отдельных конформаций.

Наиболее устойчивой формой IX является *гош*-конформация с углом $\omega = 62^\circ$ ($\varphi = \theta \sim 0^\circ$) (рис. 1). По расчетам наиболее устойчивой формой XII является полная *транс*-структура с $\varphi = \theta = \omega \sim 180^\circ$, отличающаяся от *гош*-конформации ($\varphi = 53^\circ$, $\theta = \varphi = 0^\circ$) на 5 ккал/моль. Поскольку перегруппировка дивинилгидразина неизбежно проходит через *гош*-конформацию XII, именно последнюю мы и будем рассматривать в качестве конечной в элементарной реакции на схеме 3.

Путь реакции IX→XII с минимальной энергией определялся посредством зондирования поверхности потенциальной энергии методом реакционной координаты [23, 24], направленным на локализацию структур переходных состояний в реакции. Идентификация структуры переходного состояния осуществлялась путем вычисления матрицы силовых постоянных с проверкой их соответствия требованиям теоремы Маррелла—Лэйдлера [25]. Путь реакции с минимальной энергией (внутренняя координата реакции [26, 27]) определялся как путь скорейшего спуска из точки переходного состояния по двум направлениям, указываемым переходным вектором [28], в минимумы поверхности потенциальной энергии, лежащие по обе стороны переходного состояния. Построенный таким образом путь реакции с минимальной энергией для IX→XII представлен на рис. 2, а геометрия переходного состояния — на рис. 1, б.

Расчеты MINDO/3 показали, что переходное состояние X [3,3]-сигматропной миграции имеет структуру кресла (симметрия C_2). Такую геометрию X можно рассматривать в рамках теории возмущений как

результат взаимодействия двух радикалов $\text{HNCH}=\text{CH}_2$ [29], причем эффект взаимодействия в первую очередь сводится к изменениям в

π -МО радикалов. Специально проведенные нами расчеты методом MINDO/3 в однопериодическом приближении электронной структуры азааллильного радикала $\text{HNCH}=\text{CH}_2$ показали, что основным для него является состояние σ -типа. Однако для изоэлектронного формильного радикала $\dot{\text{O}}\text{CHO}$ наиболее точные *ab initio* расчеты МК ССП [30] обнаружили, что хотя основным является состояние радикала σ -типа (2B_2), тем не менее, возбужденное состояние π -типа (2A_2) очень близко к нему расположено (разность энергий состояний $\sim 6,2$ ккал/моль)*. Для других изоэлектронных радикалов σ - и π -электронные состояния также достаточно близки по энергии [31, 32]. Таким образом, можно полагать, что и в случае азааллильного радикала σ - и π -состояния сближены, так что во взаимодействии двух таких систем эффективно участвуют π -МО.

Установленная геометрия переходного состояния X свидетельствует об аналогии в орбитальном рассмотрении [3,3]-миграции в 1,5-гексадиене и в интермедиате IX. Такой анализ для 1,5-гексадиена был проведен еще в работе [33]: оба возможных механизма — через кресловидное и ваннообразное переходные состояния — равно разрешены, причем рассмотрение вторичных орбитальных взаимодействий отдаст предпочтение первому механизму миграций. Учитывая результаты наших расчетов, также можно заключить, что перегруппировка IX→XII через переходное состояние X разрешена.

Анализ изменений одно- и двухцентровых компонент полной энергии при переходе IX→X показывает, что в наибольшей степени они связаны с атомами углерода и азота в состоянии X. Между этими атомами и периферией циклической системы X (т. е. атомами водорода) имеет место перенос заряда. Полная электронная заселенность на шести центрах снижается при переходе IX→X на 0,133 е.

Отсюда следует, что заместители, повышающие электроотрицательность атомов шестицентрового цикла в X, должны стабилизировать переходные состояния и ускорять [3,3]-сдвиг. В то же время переход к азааналогу XIII должен сопровождаться повышением энергетического барьера.

Отсюда следует, что заместители, повышающие электроотрицательность атомов шестицентрового цикла в X, должны стабилизировать переходные состояния и ускорять [3,3]-сдвиг. В то же время переход к азааналогу XIII должен сопровождаться повышением энергетического барьера.

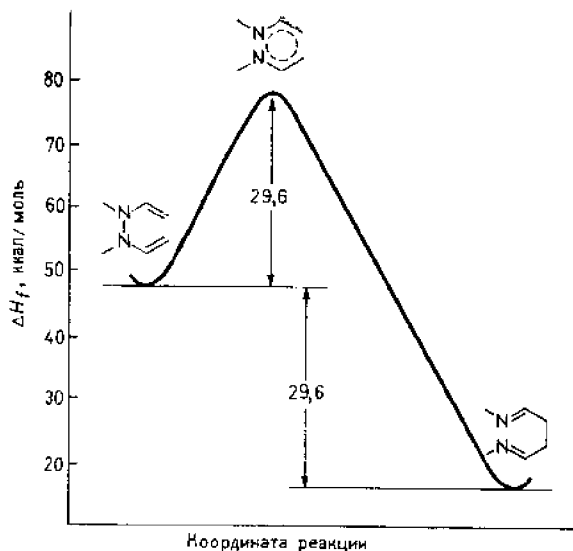
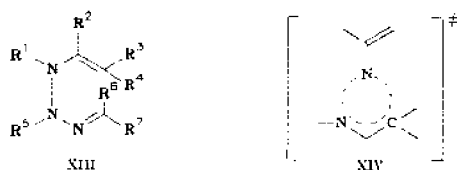


Рис. 2. Путь реакции с минимальной энергией IX→XII, рассчитанный методом MINDO/3.

Схема 4



* Однопериодические расчеты MINDO/3 также показывают, что основное состояние для формильного радикала — σ -типа.

Следует также отметить, что согласованный механизм IX→X→XII не является единственно возможным для [3,3]-сдвига — [1,3]-сдвиг через напряженное четырехцентровое переходное состояние XIV служит его альтернативой. Однако, по данным расчетов MINDO/3, согласованный [1,3]-сдвиг не может конкурировать с [3,3]-сдвигом, поскольку переходное состояние XIV на 49,2 ккал/моль лежит выше по энергии, чем X.

Постадийный механизм, включающий образование радикальной пары XI, также энергетически менее выгоден (на 8,2 ккал/моль), чем согласованный механизм [3,3]-сдвига. Однако столь незначительное отличие по энергии между двумя механизмами миграции может свидетельствовать о существенном вкладе гомотиза в общую схему перегруппировки системы IX*.

Итак, в соответствии с ожидаемым перегруппировка II→III преимущественно следует по согласованному пути [3,3]-сигматропного сдвига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-Метилфенилгидразон циклогексанола (I) получают по методике [6] из N-метилфенилгидразина и циклогексанола. УФ спектр (этиленгликоль), $\lambda_{\max}$ (lg ϵ): 252 (3,94), 290 нм (3,43).

N,N'-Диметил-N-фенил-N'-(1-циклогексений)гидразин (II) получают по методике [9] из N,N'-диметилфенилгидразина и циклогексанола, т. кип. 89—93° (0,01 мм), по данным [9], т. кип. 90—95° (0,01 мм). УФ спектр (этиленгликоль), $\lambda_{\max}$ (lg ϵ): 250 (3,85), 294 нм (3,56).

9-Метил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол (IV) получают из N-метилфенилгидразина и циклогексанола по методике [9], т. пл. 50—51° (из разбавленного спирта), по данным [9], т. пл. 50—51°. УФ спектр (этиленгликоль), $\lambda_{\max}$ (lg ϵ): 234 (4,60), 288 нм (3,87).

Методика проведения кинетических измерений. Готовят стандартный раствор гидразона I или енгидразина II в соответствующем растворителе так, чтобы концентрация реагента была в пределах 10^{-4} — 10^{-5} моль/л. Аликвотную часть раствора помещают в ампулы емкостью 5 мл, запаивают и нагревают в термостате, температура в котором поддерживается с точностью $\pm 0,1^\circ$. Через определенные промежутки времени ампулы вынимают из термостата, быстро охлаждают ледяной водой, вскрывают, содержимое переносят в кювету и снимают УФ спектр на приборе Hitachi EPS-3T. При проведении реакции в присутствии кислоты раствор последней необходимой концентрации готовят отдельно и смешивают со стандартным раствором реагента непосредственно перед началом реакции. Для проведения реакций при температурах ниже 80° используют термостатированную кювету спектрофотометра.

Расчет констант скоростей проводят по уравнению реакции первого порядка:

$$K = \frac{2,303}{t} \log \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty},$$

где D — оптическая плотность гидразона I, енгидразина II либо тетрагидрокарбазола IV на соответствующей длине волны $\lambda_{\max}$ в определенное время; D_0 — оптическая плотность в начале реакции; D_∞ — оптическая плотность в конце реакции. За значение D_∞ принимают оптическую плотность раствора тетрагидрокарбазола при 100% превращении исходного реагента. Приведенные в табл. 1, 2 значения констант скоростей являются средними из трех измерений. При проведении реакций в одинаковых условиях и отборе проб в одно время погрешность в определении K не превышает 3%.

Методика расчетов. Расчеты по методу MINDO/3 [34] проводились по программе [35], адаптированной для ЭВМ БЭСМ-6 И. И. Захаровым. Стационарные точки поверхности потенциальной энергии идентифицировались путем расчета матрицы силовых постоянных по схеме [36].

* Для перегруппировки Коупа в 1,5-гексадиене согласованный механизм через кресловидное переходное состояние, по данным расчетов MINDO/3 [20], на 33,4 ккал/моль более выгоден, чем постадийный механизм, включающий образование радикальной пары XI ($X = \text{CF}_2$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пржевальский Н. М., Грандберг И. И., Клюев Н. А. ХГС, 1976, № 8, с. 1065.
2. Пржевальский Н. М., Грандберг И. И., Клюев Н. А., Беликов А. Б. ХГС, 1978, № 10, с. 1349.
3. Пржевальский Н. М., Грандберг И. И. ХГС, 1982, № 7, с. 940.
4. Pausacker K. H., Schubert C. I. J. Chem. Soc., 1950, N 7, p. 1814.
5. McLean I., McLean S., Reed R. I. J. Chem. Soc., 1955, pt 3, p. 2519.
6. Schellus P. I. Th. Kinetic Investigations of the Fischer Indole Synthesis. Dis. Leiden, 1959.
7. Elgersma R. N. Einige aspekten van de indolsynthes volgens Fischer. Dis. Rotterdam, 1969.
8. Грандберг И. И., Сорокин В. И. Усп. химии, 1974, т. 43, с. 266.
9. Schiess P., Greeder A. Helv. Chim. Acta, 1974, vol. 57, p. 2643.
10. Schiess P., Sendi E. Helv. Chim. Acta, 1978, vol. 61, p. 1364.
11. Widmer U., Zbindely J., Hansen H.-J., Schmid H. Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, p. 75.
12. Jolidon S., Hansen H.-J. Helv. Chim. Acta, 1977, vol. 60, p. 978.
13. Heimgartner H., Hansen H.-J., Schmid H. In: Iminium Salts in Organic Chemistry. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1979, p. 655.
14. Плутицкий Д. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1983.
15. Rhoads S. J., Raulins N. R. Org. Reactions, 1975, vol. 22, p. 1.
16. Doering W. E., Roth W. R. Tetrahedron, 1962, vol. 18, p. 67.
17. Hill R. K., Gilman N. W. Chem. Comm., 1967, p. 619.
18. Gajewski J. J. Acc. Chem. Res., 1980, vol. 13, p. 142.
19. Benson S. W. Thermochemical Kinetics, 2nd ed. N. Y.: Wiley, 1976.
20. Dewar M. J. S., Ford G. P., McKee M. L., Rzepa H., Wade L. E. J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5069.
21. Флениген М., Коморницки Э., Мак-Ивер Дж. В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сигала. М.: Мир, 1980, т. 2, с. 5.
22. Фрид К. В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сигала. М.: Мир, 1980, т. 1, с. 271.
23. Dewar M. J. S. Chem. Brit., 1975, vol. 11, p. 95.
24. Muller K. Angew. Chem. Intern. Ed., 1980, vol. 19, p. 1.
25. Murrell J. N., Laidler K. J. Trans. Far. Soc., 1968, vol. 64, p. 371.
26. Fukui K. J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 4161.
27. Basilevsky M. V. Chem. Phys., 1977, vol. 24, p. 81.
28. Stanton R. W., McIver J. V. J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 3632.
29. Dewar M. J. S., Wade L. E. J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 4417.
30. Feller D., Huysen E. S., Borden W. T., Davidson E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1983, vol. 105, p. 1459.
31. Baird N. C., Taylor K. F. Canad. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 733.
32. Dewar M. J. S., Parker A. H., Pierini A. B. J. Amer. Chem. Soc., 1982, vol. 104, p. 3242.
33. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
34. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1285.
35. QCPE, Program N 279, Indiana Univ., Bloomington, Indiana, 47401, USA.
36. Dewar M. J. S., Komornicki A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 6147.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550

Поступило 29 V 1984

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета
им. М. А. Суслова, Ростов-на-Дону 344090

УДК 543.51:547.284.5'467

А. Т. Лебедев, П. А. Шарбатян, А. Г. Казарян, А. М. Сипягин,
В. Г. Карцев, В. С. Петросян

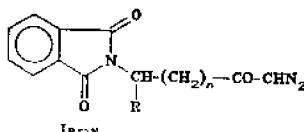
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ ДИАЗОКЕТОНОВ

7*. ФТАЛИМИДОАЛКИЛ- α -ДИАЗОКЕТОНЫ

Молекулярные ионы фталимидоалкил- α -дiazокетонa, образующиеся в газовой фазе под электронным ударом, элиминируют молекулу азота и перегруппировываются по механизму Вольфа в ионы кетенового строения. Альтернативный процесс внутримолекулярной гетероциклизации не протекает. Исследован механизм распада ионов $[M-N_2]^+$. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения установлено строение некоторых заряженных фрагментов, образующихся при распаде фталимидного ядра.

Ранее мы показали [2], что в газовой фазе под электронным ударом diaзокетоны, содержащие гетероатом или гетероатомную группировку, способные оказать анхимерное содействие в процессе элиминирования молекулы азота, не претерпевают перегруппировки Вольфа [3, 4], а циклизуются с образованием гетероциклических систем. Действие кислот на растворы таких diaзокетонов приводило к аналогичным продуктам [5], что позволило сделать вывод о возможности предсказания поведения подобных diaзокетонов в растворе на основании изучения их масс-спектрометрического распада.

Фталимидоалкил- α -diazокетоны I неоднократно использовались в качестве модельных соединений при изучении перегруппировки Вольфа [6—8]. Под действием кислот в растворе эти diaзокетоны отщепляют молекулу азота, но ожидаемые трициклические продукты при этом не образуются.



I а—ж $n=0$, з—и $n=1$, к $n=2$, л $n=3$, м $n=4$; I а, и, к, л, м $R=H$, б $R=CH_3$, в $R=C_2H_5$, г $R=i-C_3H_7$, д $R=(CH_3)_2CH-CH_2$, е $R=C_2H_5-CH-CH_3$, ж $R=C_6H_5CH_2$, з $R=C_6H_5$

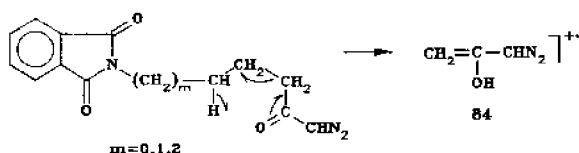
Поэтому было интересно проследить за поведением этих соединений в газовой фазе, где исключены сольватационные эффекты и межмолекулярные взаимодействия. Исходя из подобия процессов циклизации ряда diaзокетонов при отщеплении молекулы азота в газовой фазе под электронным ударом и в растворе под действием кислых агентов [2], можно было ожидать, что и в случае diaзокетонов I результаты будут аналогичны наблюдаемым в растворе [6—8], т. е. перегруппировка Вольфа окажется более выгодным процессом, чем циклизация, приводящая к нарушению структуры устойчивого фталимидного фрагмента. *A priori*, однако, не исключалась возможность циклизации иона $[M-N_2]^+$ по атомам азота или кислорода фталимидного фрагмента.

Изучение путей фрагментации соединений I под электронным ударом позволило нам сделать вывод, что основным процессом распада ди-

* Сообщение 6 см. [1].

азокетон I является перегруппировка Вольфа, протекающая одновременно с элиминированием молекулы азота из молекулярного иона (M^+). Сами M^+ этих диазосоединений нестабильны и распадаются сразу после образования с выделением молекулы азота. Зарегистрировать M^+ удалось только в случае соединения Iж, так как он более устойчив благодаря стабилизирующему влиянию бензильного заместителя. Тем не менее наличие в масс-спектрах изученных соединений ионов $[M-CHN_2]^+$ (Φ_5 , см. схему*) свидетельствует о существовании M^+ и в других случаях, так как указанный фрагмент не может образоваться из M^+ соответствующего кетена, который мог бы появиться в ионном источнике при термическом распаде диазокетона [4], поскольку M^+ не может отщепить частицу CH [9].

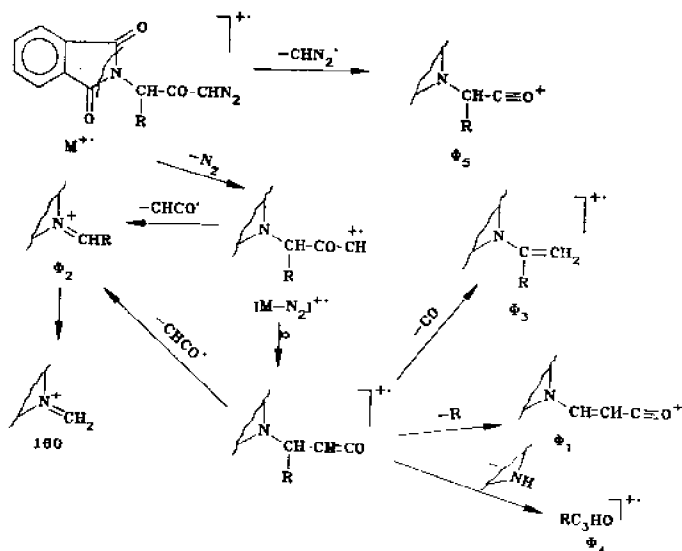
Еще одним подтверждением существования M^+ диазокетон I является интенсивный пик иона 84^{**} , образующийся при распаде соединений с числом метиленовых групп в цепи больше трех по механизму перегруппировки Мак-Лафферти [9]:



Ион 84, по-видимому, представляет собой псевдомолекулярный ион диазоацетона в енольной форме. Его элементный состав подтвержден масс-спектрометрией высокого разрешения. Измеренная масса 84,0320 а.с.м., вычисленная 84,0323 а.е.м.

Общие первичные пути фрагментации соединений Ia—ж ($n=0$) можно представить общей схемой

Схема



Дальнейшие пути фрагментации связаны с распадом фталимидного фрагмента и приводят к характеристическим ионам: 148, 147, 133, 132, 130, 117, 105, 104, 103, 102, 77, 76, состав которых обсуждался ранее

* Интенсивность пиков иона Φ_5 в полном ионном токе составляет 0,1—0,4% и поэтому в табл. 1 не приведена.

** Здесь и далее в тексте и на схемах числа, характеризующие ион, определяют отношение массы к заряду (m/z).

Интенсивности пиков характеристических фрагментных ионов в масс-спектрах соединений Ia—м в процентах от полного ионного тока

Соединение	Интенсивность пика в % от полного ионного тока								
	$[M-N_2]^+$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	160	Σ_1	Σ_2	84
Ia*	12,0	—	23,9	5,0	—	23,9	36,9	—	—
Iб	6,9	1,0	39,3	1,2	0,2	0,4	34,0	—	—
Iв	4,8	3,2	33,2	3,8	0,3	6,6	26,4	—	—
Iг	2,0	3,4	20,0	0,1	1,1	6,8	36,4	—	—
Id	1,6	4,0	28,4	0,8	0,2	23,9	12,6	—	—
Ie	1,2	3,3	12,7	1,0	0,7	23,9	23,3	—	—
Iж	0,7	3,5	10,7	0,9	10,9	0,5	29,1	—	—
Iз	0,4	—	8,1	0,1	20,9	0,1	28,2	—	—
Iи	3,4	—	0,5	2,7	1,5	18,6	29,3	9,3	—
Iк	0,4	—	0,9	0,9	14,6	9,8	32,5	5,3	7,6
Il	0,6	—	0,5	0,5	9,0	22,3	31,7	15,1	5,9
Iм	0,4	—	0,1	0,1	4,8	21,4	28,0	6,6	8,2

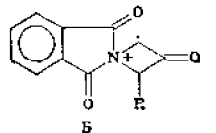
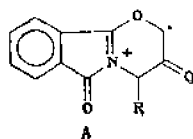
* Для соединения Ia значения иона с массой 160 и Φ_2 совпадают.

[10—13]. Поэтому мы не включаем их в схему распада, а в таблице интенсивностей пиков характеристических ионов представляем их суммарную интенсивность Σ_1 . Методом масс-спектрометрии высокого разрешения было показано, что ион 132 имеет структуру, приведенную в работе [10] (найдено 132,0444, вычислено 132,0449), отличную от указанной в работах [11, 12]. Элементный состав иона 133 также подтвержден методом масс-спектрометрии высокого разрешения (найдено 133,0314, вычислено 133,0289 — $C_8H_5O_2$).

Как видно из схемы, образование всех характеристических ионов в спектре обусловлено перегруппировкой Вольфа. Известно, что основной распад ионов кетенового строения связан с β -разрывом, приводящим к фрагменту с сопряженной системой кратных связей [14]. Ион $[M-N_2]^+$, образующийся после перегруппировки Вольфа, может в результате β -разрыва элиминировать радикал R^1 или молекулу фталимида. (Последний процесс сопровождается переносом атома водорода от алкильного радикала к элиминируемому фталимидному фрагменту.) В результате этих реакций образуются стабильные ионы Φ_1 и Φ_4 (схема). На интенсивность пиков ионов Φ_4 основное влияние оказывает термодинамическая устойчивость образующегося олефинового фрагмента.

Как видно из табл. 1, интенсивность пика ионов Φ_4 в несколько раз больше в случае стабилизированных алкильными группами фрагментов (соединения Iг, е) и примерно в 50 раз больше в случае соединения Iж, где дополнительная стабилизация обусловлена сопряжением с бензольным кольцом.

Потеря молекулы CO (образование иона Φ_3) является другим характерным процессом распада кетенов [3, 4, 14]. Таким образом, можно утверждать, что ионы $[M-N_2]^+$ в результате перегруппировки Вольфа имеют кетеновое строение. Альтернативный процесс внутримолекулярной циклизации [2] в данном случае не реализуется. Для диазокетонов Ia—ж можно было бы предположить процесс внутримолекулярной циклизации с образованием четырех- или шестичленных гетероциклических соединений [2], однако их образование предполагает миграцию аминного атома водорода, который в интермедиатах А, соответственно Б, отсутствует:



В связи с этим образующийся на первом этапе распада ион $[M-N_2]^+$ стабилизируется не за счет циклизации, а за счет перегруппировки Вольфа.

Удлинение углеводородной цепи (соединения I_3-m) не приводит к изменению распада фталимидного фрагмента (схема, табл. 1), т. е. циклизация не протекает и в этом случае. Ион Φ_2 , образующийся при отщеплении из M^+ частицы $COCHN_2$, для диазокетонов I_3-m нестабилен, а максимальным в масс-спектре является ион 160, характерный для всех ранее изученных N-производных фталимида [10—13]. В масс-спектре диазосоединений I_3-m более интенсивным (табл. 1) становится пик ионов Φ_4 , дальнейший распад которого протекает с элиминированием радикала с большей массой вследствие характерного для кетенов β -разрыва [14].

Помимо описанных путей распада наблюдаются также специфические направления фрагментации, которые, хотя и не несут информации о протекании перегруппировки Вольфа или внутримолекулярной циклизации, важны для полного изучения диссоциативной ионизации фталимидоалкил- α -диазокетонов. Так, ион Φ_5 последовательно элиминирует определенное число атомов и молекул водорода с образованием фрагментов с системой сопряженных двойных связей вплоть до полностью сопряженной. В соединениях I_n-m углеводородная цепь может разрываться по любой из связей C—C, причем такие разрывы, как правило, сопровождаются перегруппировками атомов водорода. В результате образуется серия фрагментов общей формулы $C_8H_4O_2NC_pH_R^+$, где $p=1, 2, \dots, n$, $R=2, 3, \dots, 2n$ ($C_8H_4O_2N$ — фталимидный радикал), пики которых малоинтенсивны. Поэтому в табл. 1 приведена суммарная интен-

Таблица 2

Масс-спектры соединений I_3-m

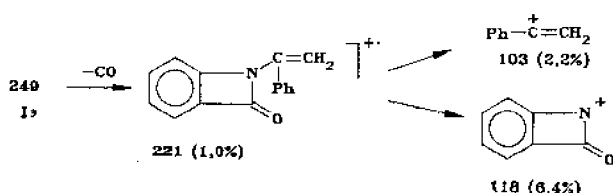
Соединение	Значения m/z (интенсивность пиков ионов в процентах к максимальному*)					
Ia	201 (55,0)	173 (55,8)	161 (15,8)	160 (100)	133 (20,6)	
	117 (16,8)	104 (30,6)	77 (32,2)	76 (35,5)	50 (21,9)	
Iб	215 (16,7)	175 (13,5)	174 (100)	147 (25,0)	130 (30,0)	
	129 (6,0)	104 (9,0)	102 (5,0)	76 (10,0)	39 (5,0)	
Iв	229 (12,7)	201 (12,7)	200 (10,0)	189 (13,2)	188 (100)	
	160 (20,4)	130 (31,8)	104 (10,0)	76 (13,6)	41 (10,4)	
Iг	203 (28,0)	201 (46,0)	200 (33,0)	160 (66,0)	148 (98,0)	
	130 (100)	104 (42,0)	76 (60,0)	55 (84,0)	50 (26,0)	
Iд	217 (16,1)	216 (100)	201 (14,6)	200 (15,0)	174 (43,0)	
	161 (10,8)	160 (90,0)	147 (12,9)	130 (7,5)	76 (7,2)	
Iе	217 (8,8)	216 (51,3)	200 (14,0)	161 (8,9)	160 (100)	
	148 (24,2)	130 (22,3)	104 (14,0)	76 (14,9)	69 (17,6)	
Iж	250 (95,0)	249 (47,5)	232 (62,5)	200 (31,2)	144 (100)	
	133 (41,9)	116 (41,2)	103 (50,0)	77 (41,2)	76 (36,0)	
Iз	249 (14,9)	236 (37,5)	144 (100)	130 (30,0)	118 (30,0)	
	146 (17,5)	105 (12,0)	104 (20,5)	103 (12,0)	77 (22,5)	
Iи	173 (46,5)	160 (100)	133 (18,6)	130 (20,0)	105 (21,4)	
	104 (35,3)	103 (25,1)	77 (26,0)	76 (29,3)	55 (27,9)	
Iк	160 (66,0)	148 (23,9)	130 (29,5)	105 (22,8)	104 (30,7)	
	84 (52,3)	82 (100)	77 (37,5)	76 (39,8)	55 (37,3)	
Iл	186 (30,4)	161 (22,1)	160 (100)	148 (20,0)	130 (27,8)	
	104 (17,8)	96 (22,8)	84 (28,6)	77 (17,5)	55 (15,7)	
Iм	161 (25,0)	160 (100)	148 (18,6)	200 (14,3)	130 (24,6)	
	110 (22,9)	104 (14,3)	97 (22,1)	84 (39,3)	77 (15,3)	

* Приведены 10 наиболее интенсивных пиков в спектре.

сивность пиков этих ионов (Σ_2). В масс-спектрах соединений Ia, м (углеводородная цепь содержит 4 и соответственно 5 метиленовых групп) наблюдается интенсивный пик иона 149 (Ia — 2,0%, Im — 1,8% в полном ионном токе). Масс-спектрометрия высокого разрешения показала, что его элементный состав — $C_8H_7NO_2$ (найдено 149,0440, вычислено 149,0476), т. е. этот ион образуется при последовательной миграции трех атомов водорода к фталимидному фрагменту. Такой процесс становится возможным при длине углеводородной цепи не менее четырех звеньев. Промежуточно образуются ионы 147 и 148 [10—12], обусловленные миграцией одного и двух атомов водорода.

Специфические направления распада наблюдаются также в случае соединений Iж, з, содержащих фенильные заместители. Так, ион Φ_4 с массой 144 (Iж — 10,9%; Iз — 20,9%) распадается с выбросом молекулы CO (ион 116, 4,5 и 3,7% соответственно) или частицы $CHCO$ (ион 103, 5,4 и 2,2%).

Характеристический ион 232 (7,1%) в масс-спектре соединения Iж образуется из фрагмента Φ_2 при элиминировании молекулы воды по механизму, описанному ранее [10—12]. Отщепление атома водорода ионом Φ_2 приводит к стабильному (благодаря системе сопряженных связей) фрагменту 249 (5,5%). Фрагмент с аналогичной массой наблюдается в масс-спектре диазокетона Iз (2,9%). В данном случае этот ион теряет молекулу CO с образованием ион-радикала 221 [10—13], а последующий разрыв экзоциклической связи C—N приводит к фрагментам 118 и 103:



Таким образом, анализ масс-спектров диазосоединений Ia—м показал, что в газовой фазе под электронным ударом перегруппировка Вольфа является энергетически более выгодным процессом, полностью подавляющим возможную циклизацию ион-радикала $[M-N_2]^+$ по гетероатомам фталимидного фрагмента и приводящим к ионам кетенового строения. Дальнейший распад кетеновых ионов обуславливает всю наблюдаемую картину диссоциативной ионизации изученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения синтезированы в ОИХФ АН СССР (п. Черноголовка). Масс-спектры всех диазокетонов получены на приборе Varian 112, с системой прямого ввода образца в ионный источник. Температура образца $40-100^\circ$, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Varian MAT-311A в аналогичных условиях. В качестве эталона масс использовался перфторкеросин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев А. Т., Шарбатян П. А., Сипягин А. М., Карцев В. Г., Петросян В. С. ХГС, 1983, № 10, с. 1332.
2. Лебедев А. Т. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1982.
3. Kinson Ph., Trost B. Tetrah. Lett., 1969, vol. 14, p. 1075.
4. Zeller K. P., Meier H., Muller E. Tetrahedron, 1972, vol. 28, p. 5831.
5. Карцев В. Г., Сипягин А. М. ХГС, 1980, № 10, с. 1324.

6. Balenovich K., Cerar D., Fuks Z. J. Chem. Soc., 1952, N 8, p. 3316.
7. Fles D., Marcovac-Prpic A. Croat. Chem. Acta, 1957, vol. 29, p. 79.
8. Borcovec J., Michalsky J. J., Ambroz M. Chem. Listy, 1954, vol. 48, p. 865.
9. McLafferty F. W. Interpretation of Mass Spectra. University Science Books, Mill Valley, 1980.
10. Лебедев А. Т., Шарбатян П. А., Сипягин А. М., Карцев В. Г., Петросян В. С. ХГС, 1983, № 5, с. 623.
11. Aplin R. T., Jones J. H. Chem. Comm., 1967, N. 6, p. 261.
12. Aplin R. T., Jones J. H. J. Chem. Soc., C, 1968, N 14, p. 1770.
13. Shaarvit J., Mandelbaum A. Israel J. Chem., 1967, vol. 5, p. 33.
14. Maquestiau A., Flammang R., Pauwels P. Org. Mass Spectrom., 1983, vol. 18, p. 547.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 117234

Поступило 29 V 1984

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей,
Москва 103787

УДК 547.833.3.07:541.623:543.422.25

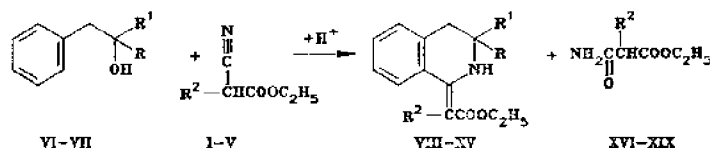
Б. Б. Александров, М. С. Гаврилов, М. И. Вахрин, В. С. Шкляев

СИНТЕЗ И ТАУТОМЕРИЯ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,3-ДИАЛКИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

Получен ряд этиловых эфиров 3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолин- $\Delta^{1(2H)}$, α - α -алкилуксусной кислоты. Показано влияние замещения водорода в α -положении на алкильные радикалы на таутомерное равновесие азометин—енамин.

Енамины гетероциклического ряда, в том числе и производные 3,4-дигидроизохинолина, являются промежуточными продуктами в синтезе красителей, аналитических реагентов и биологически активных веществ [1, 2].

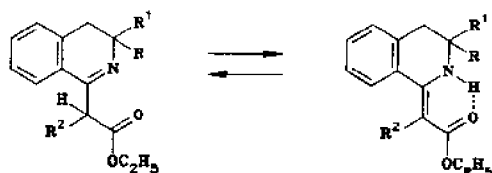
Ранее были показаны возможности синтеза енаминов, производных 3,4-дигидроизохинолина по реакции Риттера и получены 1- R -3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолины, которые в зависимости от характера R могут существовать в азометиновой ($R=CH_3$) или енаминной ($R>=CH-COOC_2H_5$) формах [3]. Целью данной работы являются расширение области применения реакции Риттера для синтеза производных 1- R -3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолина и изучение влияния строения заместителя R на азометин-енаминную таутомерию. Для этого по известным методикам [4] были синтезированы этиловые эфиры α -цианкарбоновых кислот I—V и введены в реакцию Риттера с карбинолами VI, VII [5]. В результате получены этиловые эфиры 3,3-(R, R')-3,4-дигидроизохинолин- $\Delta^{1(2H)}$, α - α -(R^2)-уксусной кислоты (VIII—XV). Кроме целевых продуктов в отличие от [3] здесь были выделены и идентифицированы этиловые эфиры α -карбамоилкарбоновых кислот — продукты гидролиза нитрилов [6], причем с увеличением длины и разветвленности R^2 выход последних возрастал (до 30—45%)



VIII—XV $R=CH_3$; VIII, X, XII—XV $R'=CH_3$, IX, XI $R'=C_2H_5$; VIII, IX $R^2=H$, X, XI $R^2=CH_3$, XII $R^2=C_2H_5$, XIII $R^2=n-C_3H_7$, XIV $R^2=n-C_4H_9$, XV $R^2=iso-C_5H_{11}$

Характеристики синтезированных соединений VIII—XV приведены в табл. 1. При изучении таутомерии соединений VIII—XV были использованы данные ПМР и ИК спектроскопии.

Соединения VIII, IX имеют структуру енамина, о чем свидетельствует наличие сигналов протонов при α -углероде и атоме азота. Изменений в характере сигналов спектров ПМР, снятых при различных температурах в интервале от -60 до 80° , не наблюдалось. Вероятно, VIII и IX существуют в енаминной форме, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью (ВМВС).



Этиловые эфиры 3,3-(R,R')-3,4-дигидроизохинолини-Δ¹(2H),α-α-(R²)-уксусной кислоты

Соединение	R ¹ *	Время ре-акции, мин	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл. пикрата, °C (из этанола)	Найдено, %			Брутто-формула (пикрата)	Вычислено, %			Выход, %
					C	H	N		C	H	N	
VIII	H	5	169 (5)	145—147	53,38	4,44	11,75	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₉	53,17	4,67	11,81	95
IX	H	5	168—170 (5)	91—92	54,31	5,18	11,31	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₉	54,10	4,95	11,47	93
X	CH ₃	15	—	140—142	54,28	5,07	11,58	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₉	54,10	4,95	11,47	67
XI	CH ₃	15	—	120—121	55,12	5,14	11,35	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₉	54,98	5,27	11,15	62
XII	C ₂ H ₅	15	154—156 (5)	133—134	55,22	5,03	11,27	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₉	54,98	5,27	11,15	52
XIII	n-C ₃ H ₇	20	159—160 (5)	116—117	55,92	5,42	10,92	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₉	55,85	5,57	10,85	50
XIV	n-C ₄ H ₉	15	164 (8)	103—105	56,37	5,60	10,87	C ₂₅ H ₃₀ N ₄ O ₉	56,50	5,65	10,57	56,5
XV	iso-C ₃ H ₇	20	165—166 (5)	143—144	57,28	5,74	10,41	C ₂₅ H ₃₂ N ₄ O ₉	57,40	5,88	10,30	52

* VIII—XV R=CH₃, VIII, X, XII—XV R¹=CH₃, IX, XI R¹=C₂H₅.

Это подтверждается данными ИК спектров. Полоса валентных колебаний азометиновой группы ($\nu_{C=N}$) в области 1625—1630 см⁻¹, характерная для 1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолина [3], отсутствует, но появляется интенсивная полоса поглощения при 3280 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями группы NH. Это, а также поглощение в области 1650 и 1615 см⁻¹, вызванное наличием сопряженных связей C=O и C=C соответственно, свидетельствуют о существовании прочной ВМВС [7].

Спектры ПМР соединений X—XV также содержат сигналы протонов при атоме азота и α-углероде, причем сумма площадей этих сигналов соответствует одному протону.

В связи с тем, что сравнение интенсивности сигналов протонов групп СН и NH связано с большой погрешностью из-за существенно разной ширины сигналов протонов этих групп, а также наложения сигнала протона группы СН соединений в азометиновой форме на квадруплет этоксигруппы, более корректно о равновесии можно судить по сигналам протонов при атоме углерода C₍₄₎. В соединениях VIII—XV химические сдвиги протонов группы CH₂ мало различаются и ожидаемых двух квартетов АВ, соответствующих двум таутомерным формам,

Таблица 2

Химические сдвиги соединений VIII—XV в CDCl₃ (δ-шкала, м. д.)

Соединение*	3H —OC ₂ H ₅	$\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$	R ²	2H C ₍₄₎	1H (α-C)	2H —OC ₂ H ₅	4H (Ar)	>NH
VIII	1,18, т	1,18, с, 6H	4,97, с, 1H	2,68, с	—	3,97, кв	7,0, м	8,88, с
IX	1,10, м	1,10, м, 8H	4,97, с, 1H	2,68, с	—	3,97, кв	7,0, м	8,90, с
X	1,05, м	1,05, с, 6H	1,30, д, 3H	2,50, с; 2,58, с	3,86, м	3,86, м	7,0, м	8,90, с
XI	1,10, м	1,10, м, 8H	1,10, м, 3H	2,47, с; 2,60, с	3,93, м	3,93, м	7,0, м	8,90, с
XII	1,20, м	1,20, м, 6H	1,20, м, 5H	2,52, с; 2,70, с	3,40, т	3,97, кв	7,0, м	8,88, с
XIII	1,20, м	1,20, м, 6H	1,20, м, 7H	2,52, с; 2,68, с	3,62, т	3,97, кв	7,0, м	8,87, с
XIV	1,20, м	1,20, м, 6H	1,20, м, 9H	2,53, с; 2,73, с	3,63, т	3,98, кв	7,0, м	8,88, с
XV	1,20, м	1,20, м, 6H	1,20, м, 11H	2,52, с; 2,68, с	3,63, т	3,95, кв	7,0, м	8,85, с

* Для соединений VIII и IX сигнал протона при α-углероде приведен в графе R².

Разность свободных энергий таутомеров

Соединение	Температура, К	Разность свободных энергий таутомеров, $-\Delta G$ ккал/моль	Мольная доля енаминной формы, x_1
X	298	0,25	0,39
XI	298	0,52	0,71
XII	298	0,43	0,68
XIII	298	0,25	0,61
XIV	298	0,37	0,35
XV	298	0,14	0,56

не наблюдается. Сигнал протонов при атоме $C_{(4)}$ в большом ряду аналогичных соединений, существующих в азометиновой или енаминной формах, представляет собой слегка уширенный синглет, тонкая структура которого не проявляется при разрешающей способности спектрометра ПМР РС-60 не хуже $5 \cdot 10^{-9}$. Так как времена релаксации (T_2) протонов при $C_{(4)}$ в различных формах близки между собой, то сравнение интенсивностей сигналов этих протонов в различных формах может быть произведено с меньшей погрешностью.

Сигнал (синглет) двух протонов при атоме $C_{(4)}$ гетероцикла расщепляется на два синглета не одинаковой интенсивности (в X—XV).

Это свидетельствует в пользу того, что исследуемые объекты представляют собой смесь азометиновой и енаминной форм, возможность существования которых обусловлена прототропной таутомерией. Для подтверждения этого были сняты спектры ПМР указанных соединений при температурах от -60 до 80° . Анализ этих данных показал, что при понижении температуры равновесие смещается вправо, а при высоких температурах преобладает азометиновая форма.

Для выяснения влияния растворителей на равновесие в интервале температур от $6,2$ до $52,8^\circ$ спектры ПМР были сняты в $CDCl_3$ и в C_6D_6 . Наблюдается снижение мольной доли енаминной формы при переходе от C_6D_6 к $CDCl_3$, величина которой остается практически неизменной в этом температурном интервале, а разница составляет $10-15\%$.

Относительные концентрации каждого из изомеров определялись как функции относительных площадей под кривыми поглощения [8] двух протонов при атоме $C_{(4)}$, для которых химический сдвиг енаминной формы в зависимости от природы R^2 находится в интервале δ 2,63—2,78 м. д., а азометиновой — при 2,52—2,58 м. д. Указанное отнесение химических сдвигов сделано на основании того, что для соединений VIII и IX, существующих только в енаминной форме, химический сдвиг протонов при атоме $C_{(4)}$ составляет 2,68 м. д., а для азометино-1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолина — 2,50 м. д.

Исходя из относительных концентраций таутомеров рассчитана разность их свободных энергий по формуле

$$\Delta G = -RT \cdot \ln[x/(1-x)],$$

где x — мольная доля более устойчивого изомера при обычных условиях. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Малая величина ΔG свидетельствует о существовании двух таутомерных форм. При повышении температуры вследствие возрастания вероятности разрыва ВМВС подвижность протона, способного к прототропной миграции, увеличивается. Переход его к β -углероду енаминной системы превращает енаминную форму соединения в азометиновую, которая стабилизируется за счет пространственных взаимодействий между атомом водорода при $C_{(8)}$ и R^2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе РС-60 (60 МГц) в растворах CDCl_3 , внутренний эталон — ТМС. ИК спектры 0,01 М растворов соединений VIII—XV в CHCl_3 сняты на спектрометре UR-20.

Этиловые эфиры 3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолины- $\Delta^{1(2\text{H})}$, α - α -алкилуксусной кислоты (VIII—XV). К 0,1 моль этилового эфира алкилциануксусной кислоты в 50 мл бензола при температуре не выше 5° прибавляют в течение 10—12 мин 40 мл конц. H_2SO_4 . Снимают охлаждение и быстро вносят 0,1 моль диалкилбензилкарбинола в 50 мл бензола. Поднимают температуру до 80°, кипятят 5—20 мин при энергичном перемешивании, охлаждают и выливают реакционную массу на 200 г льда. Отделяют твердую фазу, содержащую амиды эфиров алкилмалоновых кислот, и бензольный слой. Водную фазу промывают дважды по 50 мл бензола и нейтрализуют 25% раствором аммиака. Экстрагируют выделившееся основание эфиром и сушат. Отгоняют экстрагент и перегоняют в вакууме (см. табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook A. G. Enamines: Synthesis, Structure and Reactions. N. Y.: Marcel Dekker, 1969.
2. Беднягина Н. П., Постовский И. Я., Гарновский А. Д., Осипов Л. О. Усп. химии, 1975, т. 44, с. 1052.
3. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Вахрин М. И., Леготкина Г. И. ХГС, 1983, № 11, с. 1560.
4. Wallingford V. H., Thorpe M. A., Homeyer A. H. J. Amer. Chem. Soc., 1942, vol. 64, p. 580.
5. Губен Н. Методы органической химии. М.; Л.: Госхимиздат, 1941, т. 2, с. 339; Beilst., 1933, Bd 6, S. 547.
6. Beilst., 1933, Bd 2, S. 645, 675.
7. Беллами Л. Т. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 264, 384.
8. Гордон А. Г., Форд Р. А. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 326.

Институт механики сплошных сред
Уральского научного центра АН СССР,
Пермь 614600

Поступило 2 III 1984

УДК 547.833.3'863.07

О. В. Шехтер, Н. Л. Серговская, Ю. С. Цизин

О РЕАКЦИИ 1-АМИНОМЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА С ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействие 1-аминометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты протекает по обоим возможным направлениям и приводит к образованию смеси 3-карбэтоксиметил-4-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a]изохинолина и изомерного 4-карбэтоксиметил-3-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a]изохинолина.

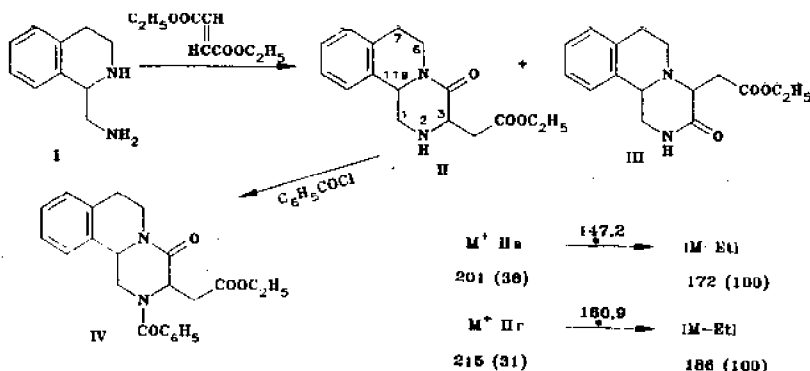
Наиболее выдающимся достижением в области химиотерапии гельминтозов за последние годы явилось создание высокосэффективного препарата празиквантела — ацильного производного трициклической системы 4-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a]изохинолина [1]. Судя по патентным данным [2], и другие производные этой трициклической системы обладают высокой антигельминтной активностью. В запатентованных способах получения этих соединений в качестве исходного продукта используется 1-аминометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (I), который в несколько стадий превращают в соответствующие пиразиноизохинолины [2, 3].

Представляло интерес изучение взаимодействия соединения I с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты с целью получения указанной трициклической системы. Известно [4], что некоторые N-замещенные этилендиамины при действии диэфиров или моноамидов малеиновой или фумаровой кислот с высокими выходами превращаются в соответствующие карбэтокси- или аминокарбонилметилпиперазины, причем при соединении по Михаэлю, являющееся первой стадией образования этих соединений, протекает избирательно по первичной аминогруппе. Рассматривая соединение I как замещенный этилендиамин, можно было ожидать, что при его взаимодействии с диэтилфумаратом будет получено исключительно соединение II. Однако мы показали, что в результате данной реакции, проводимой в абсолютном спирте, образуется смесь изомеров 3-карбэтоксиметил-4-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a]изохинолина (II) и 4-карбэтоксиметил-3-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a]изохинолина (III), 1,5:1, с суммарным выходом ~80%. При использовании в качестве растворителя безводного эфира, как описано в [4, 5] для замещенных этилендиаминов, также получена смесь веществ II и III, однако их суммарный выход не превышал 40%. Эти очень близкие по полярности вещества разделяли многократной перекристаллизацией (из абсолютного спирта) смеси их хлоргидратов.

Поскольку соединение II является вторичным амином, а соединение III — третичным, полученную из реакционной массы смесь хлоргидратов этих аминов также разделяют обычным способом — бензоилированием. При этом вторичный амин II превращается в бензоильное производное IV, в то время как бензоилирование амидного азота N₍₂₎ в соединении III не происходит и третичный амин III легко отделяется из реакционной массы.

Строение пиразиноизохинолинов II и III подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии, а соединении III — также масс-спектрометрически.

В ИК спектрах II и III присутствуют полосы карбониллов сложноэфирной (1730 и 1735 см⁻¹ соответственно) и амидной групп (1670 и



1648 cm^{-1} соответственно), а также групп NH (3370 и 3340 cm^{-1} соответственно).

В спектре ПМР соединения II наблюдаются сигналы ароматических протонов (мультиплет 6,9—7,15 м. д.); метиленовых протонов: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (квартер при 3,95 м. д., $J=7$ Гц), при $\text{C}_{(1),(6),(7)}$, а также находящихся в α -положении к сложноэфирной группе (мультиплет при 2,35—3,15 м. д.); протонов при $\text{C}_{(11b)}$ и $\text{C}_{(3)}$ (мультиплеты 3,6—3,75 и 3,1—3,35 м. д. соответственно); протонов метильной группы (триплет 1,1 м. д.) и, наконец, протона при атоме азота (широкий синглет при 4,6 м. д.). Спектр ПМР эфира III наряду с указанными сигналами содержит сигнал протона амидной группы в области более слабого поля (широкий синглет при 7,6 м. д.), в то время как сигнал, отвечающий протону аминогруппы, отсутствует.

В масс-спектре соединения III максимально интенсивный пик принадлежит иону $[\text{M}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5-\text{CONH}]^+$ с m/z 158. При элиминировании из молекулярного иона с m/z 288 группы COOC_2H_5 образуется фрагмент с m/z 215, а при отрыве группы $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ — фрагмент с m/z 201. Другим направлением распада является элиминирование группы CH_2NHCO с захватом протона и образованием пика m/z 230.

Таким образом, взаимодействие соединения I с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты в отличие от N-замещенных этилендиаминов протекает по обоим возможным направлениям. По нашему мнению, это различие объясняется гораздо большей пространственной затрудненностью вторичной аминогруппы у N-замещенных этилендиаминов по сравнению с производными I. Поэтому при конденсации последнего с диэтилфумаратом присоединение по Михаэлю происходит как по первичной, так и по вторичной аминогруппе, что приводит к образованию смеси изомеров II и III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ПМР получены на спектрометре Tesla BS-467 A (60 МГц) в CDCl_3 ; внутренний стандарт — ТМС. Масс-спектры измерены на приборе Varian MAT-112 (ФРГ) с прямым вводом образца в источник. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизирующей камеры 180°. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Silufol в системе хлороформ—метанол, 20:1.

Взаимодействие 1-аминометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты. К раствору 4,5 г (28 ммоль) соединения I в 15 мл абс. спирта приливают раствор 4,8 г (28 ммоль) диэтилового эфира фумаровой кислоты в 10 мл абс. спирта. Выдерживают 48 ч при 20°; спирт отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 20 мл эфира и экстрагируют (3×20 мл) 5% раствором соляной кислоты. Соединения солянокислые экстракты нейтрализуют бикарбонатом натрия до pH 7 и экстрагируют (3×10 мл) эфиром. Эфирный раствор промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Затем растворитель отгоняют, к остатку, содержащему по данным ТСХ смесь эфиров

II и III, приливают 15 мл 9 н. раствора HCl в спирте. Выпавший осадок хлоргидратов II и III отфильтровывают и далее обрабатывают по способу А или Б.

А. Смесь хлоргидратов II и III 3—4 раза перекристаллизовывают из абс. спирта. Получают 4,1 г (45%) хлоргидрата 3-карбэтоксиметил-4-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4Н-пиазино[2,1-а]изохинолина (II). Т. пл. 198—200°. ИК спектр: 1670 (CO, амид), 1730 см⁻¹ (CO, сл. эфир). Найдено: С 59,2; Н 6,5; Cl 10,6; N 8,2%. C₁₆H₂₁ClN₂O₃. Вычислено: С 59,2; Н 6,5; Cl 10,9; N 8,6%. Основание II, т. пл. 84—85° (из спирта). R_f 0,6. ИК спектр: 1658 (CO, амид), 1730 (CO, сл. эфир), 3370 см⁻¹ (NH). Спектр ПМР (CDCl₃): 6,9—7,15 (м, 4Н, аром.); 4,6 (ш.с, 1Н, NH); 3,95 (к, J=7 Гц, 2Н, OCH₂CH₃); 3,6—3,75 (м, 1Н, 11b-II); 3,1—3,35 (м, 1Н, 3-Н); 2,35—3,05 (м, 8Н, 1-Н, 6-Н, 7-Н, CH₂COOC—); 1,1 м.д. (т, 3Н, CH₂CH₃). Найдено: С 66,9; Н 6,9; N 10,1%. C₁₆H₂₀N₂O₃. Вычислено: С 66,6; Н 7,0; N 9,7%.

Соединенные маточные растворы, полученные после перекристаллизации хлоргидрата II, упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из спирта и получают 2,9 г (32%) хлоргидрата 4-карбэтоксиметил-3-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4Н-пиазино[2,1-а]изохинолина (III). Т. пл. 225—228°. Найдено: Cl 10,5; N 8,4%. C₁₆H₂₀ClN₂O₃. Вычислено: Cl 10,9; N 8,6%. Основание III, т. пл. 92—94° (из смеси хлороформ—гексан, 1:1). R_f 0,5. ИК спектр: 1648 (CO, амид), 1735 (CO, сл. эфир), 3340 см⁻¹ (NH). Спектр ПМР (CDCl₃): 7,7 (ш.с, 1Н, NH); 6,95—7,12 (м, 4Н, аром.); 4,05 (к, J=7 Гц, 2Н, OCH₂CH₃); 3,6—3,75 (м, 1Н, 11b-Н); 2,6—3,5 (м, 9Н, 1-Н, 6-Н, 7-Н, CH₂COOC, 4-Н); 1,1 м.д. (т, 3Н, CH₂CH₃). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %): 288 (28,5), 230 (28,5), 215 (28,5), 201 (42,8), 158 (100). Найдено: С 66,4; Н 7,1; N 9,9%. C₁₆H₂₀N₂O₃. Вычислено: С 66,6; Н 7,0; N 9,7%.

Б. Смесь хлоргидратов II и III один раз перекристаллизовывают из абс. спирта, затем переводят в основания действием бикарбоната натрия и получают 4,8 г (60%) смеси II и III, которую растворяют в 30 мл хлористого метилена, прибавляют 1,7 г триэтиламина и при перемешивании раствор 2,4 г хлористого бензонла в 5 мл хлористого метилена. Реакционную массу перемешивают 2 ч при комнатной температуре, экстрагируют 5% раствором соляной кислоты (3×20 мл) и водой (20 мл). Соединенные экстракты используют для выделения III. Органическую фазу сушат над Na₂SO₄, растворитель упаривают в вакууме, получают 4,3 г (64%) 2-бензонл-3-карбэтоксиметил-4-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4Н-пиазино[2,1-а]изохинолина (IV). Т. пл. 100—102° (из этилацетата). R_f 0,9. ИК спектр: 1628, 1660 (CO, амид), 1742 см⁻¹ (CO, сл. эфир). Найдено: С 70,6; Н 6,4; N 7,4%. C₂₃H₂₄N₂O₄. Вычислено: С 70,4; Н 6,2; N 7,1%.

Солянокислый водный раствор, полученный при обработке реакционной массы, нейтрализуют бикарбонатом натрия до pH 7, выпавшее вещество экстрагируют 20 мл хлористого метилена и сушат над Na₂SO₄. После отгонки растворителя получают 0,9 г (17%) основания III, которое после перекристаллизации из смеси хлороформ—гексан по т. пл., ТСХ и ИК спектру идентично образцу, полученному по способу А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seubert J., Pohlke R., Loebich F. *Experientia*, 1977, vol. 33, p. 1036.
2. Seubert J. *Pat.* 2 504 250 (BDR); С. А., 1976, vol. 85, 142 999.
3. Seubert J. *Pat.* 2 457 971 (BDR); С. А., 1976, vol. 85, 160 160.
4. Sharma S., Bindra R., Iyer R., Anand N. *J. Med. Chem.*, 1975, vol. 18, p. 913.
5. Masuzawa K., Masaki M., Onta M. *Chem. Pharm. Bull.*, 1966, vol. 14, p. 194.

Институт медицинской паразитологии и
тропической медицины им. Е. И. Марциновского,
Москва 119435

Поступило 10 V 1984
После переработки 17 X 1984

УДК 547.831.3'832.5'752:541.138.2

И. М. Сосонкин, А. К. Шейкман, Г. Г. Вдовкина, Т. С. Чмиленко,
А. Н. Домарев**О ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ДИГИДРО-N-ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ
СИСТЕМ****6*. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N-АЦИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 2-ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНОВ**

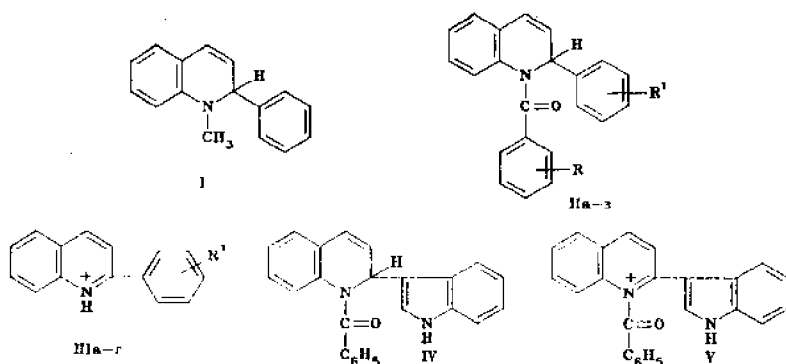
При электрохимическом окислении 1-ацил-2-фенил-1,2-дигидрохинолинов вначале образуются катион-радикалы исходных соединений, которые далее теряют безазольный радикал, переходя в 2-арилхинолиновые катионы.

Окисление замещенных дигидрогетероароматических соединений может осуществляться по мономолекулярному механизму [2], когда ему предшествует образование ионной пары гетероароматического катиона и заместителя в виде аниона [1], далее реагирующего с ароматизирующим агентом (так называемая реакция нуклеофильного алкилирования [3]). Альтернативным является бимолекулярный механизм ароматизации, при котором ароматизирующий агент вначале окисляет исходное соединение до катион-радикала, а затем, в зависимости от распределения в нем электронной плотности, отрывает либо водород, либо геминальный заместитель [2]. Не исключен и прямой отрыв заместителя или водорода с парой электронов в тех случаях, когда ароматизирующий агент является сильным электрофилом, но его потенциал восстановления меньше потенциала окисления дигидропроизводного. Удаётся прогнозировать поведение дигидрогетероароматических соединений в реакциях окисления, предварительно изучив их электрохимическое окисление с помощью вращающегося платинового дискового электрода с кольцом [4].

Так, ранее мы показали [4], что при электрохимическом окислении N-ацильных производных α -(γ)-(индолил-3)-1,2-дигидрогетероароматических соединений происходит образование нестабильных катион-радикалов, которые далее теряют либо протон и второй электрон с образованием N-ацильных индолилзамещенных гетероароматических катионов, либо ацильный катион и второй электрон или ацильный радикал с образованием соответствующих индолилзамещенных гетероароматических катионов [4]. В соответствии с этим становится понятным, почему сильные окислители, такие, как перхлорат 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидина ($E_{1/2}=0,60$ В в ацетонитриле), окисляющие дигидрогетероароматические соединения до катион-радикалов, отрывают водород, а менее сильные, действующие только как электрофилы, например, тритилперхлорат ($E_{1/2}=0,34$ В в ацетонитриле), отрывают индольный остаток по мономолекулярному механизму.

В связи с этим представляло интерес изучить электрохимическое окисление 1-алкил-(I) и 1-ацил-2-арил-1,2-дигидрохинолинов IIa—з, поскольку эти соединения обладают различным окислительным потенциалом, но по мономолекулярному механизму, по-видимому, ароматизоваться не могут даже в растворителях с наибольшей ионизирующей способностью и, следовательно, определяющим фактором в подборе ароматизирующих агентов для них является не среда, а соотношение окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

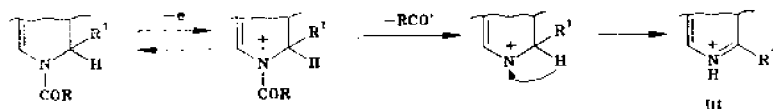
* Сообщение 5 см. [1].



II а—г, з R=H, д R=*p*-NO₂, е R=3,5-(NO₂)₂, ж R=*p*-OCH₃; II, III а R'=H, б R'= *o*-OCH₃, в R'= *p*-CH₃, г R'= *m*-CH₃; II д—ж R'=H, з R'= *p*-N(CH₃)₂

Оказалось, что электрохимическое окисление соединений IIа—е на вращающемся платиновом дисковом электроде с кольцом в ацетонитриле приводит к образованию протонсодержащих солей хинолиния III (табл. 1), предварительное изучение восстановления которых в ацетонитриле показало, что за счет адсорбции потенциал волны меняется в пределах от $-0,32$ до $-0,40$ В. Значение предельного тока окисления соединений IIа—е на диске меняется в широких пределах, но всегда больше величины тока, соответствующего переносу одного электрона. Как видно из табл. 1, формальное число переносимых электронов n возрастает с увеличением акцепторных свойств ацильной группы. Для указанных соединений IIа—е при постоянном потенциале кольца, равном площадке предельного тока восстановления катионов III на кольце, наблюдается волна восстановления катионов III, коэффициент выхода по току Q которой несколько занижен. Это, вероятно, связано с тем, что катионы III частично адсорбируются на диске. При записи вольтамперограмм на кольцевом электроде с постоянным потенциалом диска, равным началу площадки предельного тока окисления дигидрохинолинов, наблюдается лишь одна волна восстановления, отвечающая восстановлению протонной соли III (потенциал волны протонов в ацетонитриле от $-0,15$ до $-0,20$ В), поскольку известно, что N-протонные гетероароматические катионы восстанавливаются на платине с каталитическим выделением водорода при одном и том же потенциале [5]. При постоянном потенциале кольца, соответствующем подножию волны окисления дигидропроизводного на диске, на кольце не удается зафиксировать заметной волны ($i_{пр} \leq 0,02$ мкА). Это свидетельствует о малой стабильности катион-радикалов, образующихся при отрыве первого электрона.

Полученные данные позволяют предположить, что окисление дигидропроизводных протекает по схеме



Об этом свидетельствует отсутствие волн окисления протонов на кривых поляризации кольцевого электрода в отличие от наблюдавшегося в работе [4]. При распаде катион-радикалов ацильная группа отщепляется, вероятно, в виде радикала. В свою очередь, этот радикал может подвергаться различным превращениям: взаимодействовать с растворителем, димеризоваться, подвергаться окислению до катиона и адсорбироваться на электродах. В зависимости от соотношения скоростей указанных выше реакций число электронов, переносимых от дигидросоединения, может меняться от одного до двух. Запись вольтамперограмм на

Результаты электрохимического окисления производных 1,2-дигидрохинолинов I, IIa—з, IV на вращающемся платиновом дисковом электроде с кольцом в ацетонитриле

Соединение	Электрод	Постоянный потенциал, В	$E_{1/2}$, В	$i_{пр}$, мкА	n	Q , %
I	Диск	—	0,67	33,5	1,48	
	Кольцо	E_k -0,7	0,70	2,00		
IIa	Диск	—	1,44	27,40	1,36	84
	Кольцо	E_k -0,7	1,45	2,04		
	Кольцо	E_k 0,5	1,40	0,03		
	Кольцо	E_D 1,55	-0,39	0,86		
IIб	Диск	—	1,44	26,40	1,33	81
	Кольцо	E_k -0,7	1,41	1,92		
	Кольцо	E_k 0,5	1,39	0,04		
	Кольцо	E_D 1,55	-0,32	1,61		
IIв	Диск	—	1,46	27,0	1,36	79
	Кольцо	E_k -0,7	1,49	1,88		
	Кольцо	E_k 0,5	1,52	0,02		
	Кольцо	E_D 1,60	-0,40	0,72		
IIг	Диск	—	1,44	31,6	1,60	92
	Кольцо	E_k -0,7	1,46	2,56		
	Кольцо	E_k 0,5	1,39	0,02		
	Кольцо	E_D 1,65	-0,35	2,79		
IIд	Диск	—	1,54	33,0	1,74	84
	Кольцо	E_k -0,7	1,53	1,92		
	Кольцо	E_k 0,5	1,48	0,02		
	Кольцо	E_D 1,65	-0,39	1,88		
IIе	Диск	—	1,97	38,5	2,12	82
	Кольцо	E_k -0,7	1,97	1,19		
	Кольцо	E_k 0,5	2,03	0,03		
	Кольцо	E_D 2,15	-0,35	1,08		
IIж	Диск	—	1,41	20,0	1,04	87
	Кольцо	E_k -0,7	1,41	2,00		
	Кольцо	E_k 0,5	1,36	0,03		
	Кольцо	E_D 1,55	-0,19	0,61		
IIз	Диск	—	0,83	18,8	0,95	
	Кольцо	E_k 0,5	0,84	2,10		
IV	Диск	—	1,20	43,5	2,46	
	Кольцо	E_k -0,7	1,22	5,65		
	Кольцо	E_k -0,3	1,24	2,2		
	Кольцо	E_D 1,40	-0,2	8,75		

кольцевом электроде при постоянном потенциале кольца, отвечающем, по нашему предположению, предельному току восстановления ацильных катионов (+0,5 В, табл. 1), показала, что их концентрация весьма незначительна (~2%). Это может быть связано с тем, что часть радикалов не успевает окисляться до катионов, а образующиеся все же катионы быстро подвергаются дальнейшим превращениям. На наш взгляд, именно с этим связаны изменения величин предельного тока окисления различных дигидрохинолинов.

Одно из направлений окисления N-ацильных производных дигидрогетероароматических соединений с отщеплением ацильного радикала и ранее обсуждалось в наших работах на основании данных масс-спектрометрического изучения этих соединений [6] и некоторых их реакций [7]. Однако детально этот процесс не изучался. Рассмотренные в настоящей работе соединения явились удобными объектами изучения именно этого пути ароматизации, так как в данном случае он оказался практически единственным. Окисление в аналогичных условиях 1-бензоил-2-(индол-ил-3-)-1,2-дигидрохинолида (IV) протекает, как и в ранее описанных случаях [4], с поэтапным отрывом водорода ($E_{1/2} = -0,2$ В) и образо-

ванисм соответствующего N-ацильного хинолинического катиона V. При этом потенциал окисления оказывается гораздо более отрицательным, чем для фенильных производных 1,2-дигидрохинолинов (табл. 1), что, по-видимому, является определяющим в направлении распада катион-радикалов этих соединений. Действительно, *п*-метоксibenзоильное производное Пж окисляется примерно так же легко и образующийся катион-радикал далее теряет протон и еще один электрон, а не ацильный радикал, что явствует из двухэлектронной волны окисления этого соединения.

Аналогично окисляется и 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолин I с поэтапным отрывом водорода и образованием 1-метил-2-фенилхинолинического катиона, идентифицированного сравнением с потенциалом восстановления образца заведомо известного строения ($E_{1/2} = -0,75$ В).

В исследуемом ряду аномально ведет себя диметиламинофенильное производное Пз. Обратный перенос первого электрона от *п*-диметиламинофенильного заместителя приводит к образованию достаточно стабильного (в условиях данного эксперимента) катион-радикала, который не подвергается дальнейшему окислению до потенциала, соответствующего началу разряда фонового электролита.

Таким образом, исследование электрохимического окисления N-ацильных производных 2-фенил-1,2-дигидрохинолинов показало, что распад их катион-радикалов протекает с отщеплением ацильной группы в виде радикала и приводит к образованию протонированных 2-арилхинолинических катионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструкция и характеристика вращающегося платинового электрода с кольцом, методика записи вольтамперограмм и расчет числа переносимых электронов описаны в работе [8]. Ацетонитрил марки ч очищали непосредственно перед приготовлением растворов, как в [9]. Электродом сравнения во всех случаях служил насыщенный каломельный электрод. Расчет числа электронов, переносимых на дисковом электроде, проводили исходя из предположения, что коэффициенты диффузии деполаризаторов обратно пропорциональны квадратному корню из молекулярной массы. Концентрация соединений составляла при записи вольтамперограмм $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация фона во всех случаях равнялась 0,1 моль/л.

1-Метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолин получен по методике [10], 1-бензоил-2-(*п*-диметиламинофенил)-1,2-дигидрохинолин — по методике [11], 1-бензоил-2-(индолил-3)-1,2-дигидрохинолин — по методике [12].

Таблица 2

Характеристики 1,2-дигидрохинолинов Пб—ж и соответствующих им перхлоратов ППб—г

Соединение	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
		С	Н	N		С	Н	N	
Пб	113—114	80,5	5,4	4,2	$C_{23}H_{19}NO_2$	80,8	5,6	4,1	75
Пв	160—161	84,6	5,7	4,4	$C_{23}H_{19}NO$	84,9	5,8	4,3	72
Пг	111—112	84,7	5,8	4,4	$C_{23}H_{19}NO$	84,9	5,8	4,3	75
Пд	139—140	72,2	4,6	7,9	$C_{22}H_{16}N_2O_3$	74,2	4,5	7,9	70
Пе	85—86	65,6	3,8	10,2	$C_{22}H_{15}N_3O_5$	65,8	3,7	10,5	68
Пж	190—191	80,6	5,6	4,3	$C_{23}H_{19}NO_2$	80,8	5,6	4,1	76
ППб	210—211	57,5	4,3	4,1	$C_{16}H_{14}ClNO_5$	57,3	4,2	4,2	82
ППв	195—196	60,0	4,4	4,6	$C_{16}H_{14}ClNO_4$	60,2	4,4	4,4	80
ППг	187—188	60,3	4,5	4,5	$C_{16}H_{14}ClNO_5$	60,2	4,4	4,4	83

* Кристаллизовали соединения Пб—г — из этанола, Пд — из пропанола, Пе — из гексана, Пж — из ацетонитрила.

N-Бензил-2-фенил-1,2-дигидрохинолин (IIa). К раствору 10,6 г (50 ммоль) 2-фенил-1,2-дигидрохинолина [13] и 5,1 г (50 ммоль) триэтиламина в 20 мл эфира прибавляют 7,05 г бензилхлорида в 20 мл эфира. Реакционную смесь выдерживают 3 ч, выливают в воду. Эфирный слой отделяют, водный — экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки объединяют и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют, получают 1-бензил-2-фенил-1,2-дигидрохинолин с выходом 16,6 г (75%), т. пл. 114—115° (из этанола) [14]. Найдено: С 85,1; Н 3,7; N 4,6%. $C_{22}H_{17}NO$. Вычислено: С 84,9; Н 5,5; N 4,5%.

Аналогично получают соединения IIб—ж (табл. 2).

Перхлорат 2-фенилхинолина (IIIa). К раствору 0,26 г (1 ммоль) перхлората 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиния в 5 мл безводного ацетонитрила в течение 10 мин добавляют 0,31 г (1 ммоль) 1-бензил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина. Реакционную смесь нагревают до 50° в течение 5 ч. Затем раствор выливают в 100 мл сухого эфира. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 0,24 г (80%), т. пл. 199—200°. Найдено: С 58,8; Н 4,0; N 4,3%. $C_{15}H_{12}ClNO_4$. Вычислено: С 58,9; Н 3,9; N 4,4%.

В аналогичных условиях получены перхлораты IIб—г (табл. 2).

Перхлорат 1-метил-2-фенилхинолина. К раствору 0,77 г (3 ммоль) перхлората 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиния в 5 мл безводного ацетонитрила в течение 10 мин прибавляют 0,44 г (2 ммоль) 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина, через 2 ч раствор выливают в 100 мл сухого эфира. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 0,58 г (90%), т. пл. 210—211° (из этанола), потенциал восстановления $E_{1/2} = -0,75$ В (в ацетонитриле). Найдено: С 62,7; Н 4,6; N 4,5%. $C_{16}H_{14}ClNO_4$. Вычислено: С 62,8; Н 4,6; N 4,6%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шейнкман А. К., Чмиленко Т. С., Нездильминого Т. Н. ХГС, 1984, № 9, с. 1214.
2. Шейнкман А. К. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1983, вып. 4, с. 111.
3. Шейнкман А. К., Скоробогатова Э. М., Чмиленко Т. С., Баранова Т. М. ДАН, 1982, т. 267, с. 405.
4. Сосонкин И. М., Шейнкман А. К., Скоробогатова Э. М., Строгов Г. Н., Ихер Т. И. ХГС, 1982, № 3, с. 361.
5. Nelson R. F., Adams R. N. J. Electroanal. Chem., 1968, vol. 16, p. 439.
6. Клюев Н. А., Мальцева Г. А., Хмельницкий Р. А., Шейнкман А. К., Дейкало А. А., Ступникова Т. В. Изв. ТСХА, 1974, № 3, с. 200.
7. Клюев Н. А., Шейнкман А. К., Жильников В. Г. ДАН, 1977, т. 232, с. 618.
8. Субботин В. А., Сосонкин И. М., Федяйнов Н. В., Куманцов В. И. ХГС, 1978, № 4, с. 516.
9. Сосонкин И. М., Домарев А. Н., Каминская Э. Г., Толстиков А. И., Лаконов Ф. Ф., Каминский А. Я. ЖПХ, 1971, т. 44, с. 950.
10. Eiderfield R. C., Wark Bruce A. J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 543.
11. Шейнкман А. К., Кост Л. Н., Прилепская А. Н., Шиян Ж. В. ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 1286.
12. Van Dobeneck H., Goltzsche W. Chem. Ber., 1962, Bd 95, S. 1484.
13. Crawforth C. E., Meth-Cohn O., Russell C. A. J. Chem., Perkin Trans., 1972, pt 1, vol. 22, p. 2807.
14. Шейнкман А. К., Прилепская А. Н. ХГС, 1971, № 8, с. 1149.

УДК 547.567.5'831.3:543.422.25'4

А. К. Шейнман, Т. С. Чмиленко, Г. Г. Вдовкина, А. И. Чернышев

О ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ДИГИДРО-*N*-ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

7*. АРОМАТИЗАЦИЯ 1-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНА ХИНОНИМИНАМИ

При ароматизации 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина замещенными хинониминами образуются соли 1-метил-2-фенилхинолинииевого катиона и анионных гидридных σ -комплексов, далее перегруппировывающихся в иминильные анионы. Для сравнения в условиях реакции Яновского получены неизвестные ранее ацетонильные σ -комплексы хинониминнов.

Среди гомогенных дегидрирующих средств особое место занимают хиноны, широко используемые для дегидрирования органических соединений с гидридно-подвижным атомом водорода [2]. К таким соединениям относятся дигидроароматические и дигидрогетероароматические соединения [3—10], дегидроароматизация которых хинонами может протекать как по ионному, так и по SET-механизмам [4—8]. Последний предполагает одиозлектронное восстановление хинонов до анион-радикалов, так называемых семихинонов, присоединяющих атомарный водород или протон к атомам кислорода с образованием радикала, аниона или нейтрального гидрохинона. При ионном механизме реакции предполагается присоединение гидрид-иона к одному из атомов углерода ароматического кольца с образованием интермедиатов [11], подобных гидридным анионным σ -комплексам Мейзенгеймера [12]. Однако подобные интермедиаты до настоящего времени не описаны и четкие доказательства их образования отсутствуют.

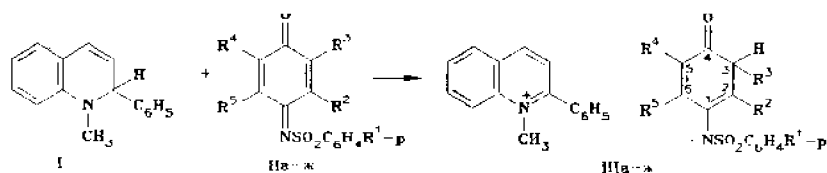
Ближайшими аналогами хинонов являются хинонимины, которые, обладая более высокими окислительно-восстановительными потенциалами по сравнению с хинонами [13], могли быть более эффективными дегидроароматизирующими средствами.

В настоящей работе на примере ароматизации 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина мы исследовали возможности использования замещенных хинониминнов IIа—ж в этих реакциях.

Оказалось, что при взаимодействии 1,2-дигидрохинолина I с 2-*n*-толуолсульфониламино-4-*n*-толуолсульфонилиминобензохиноном IIа в ацетонитриле образуется темно-фиолетовый кристаллический аддукт, содержащий оба компонента в соотношении 1:1. Отсутствие сигнала в спектре ЭПР раствора этого соединения исключает наличие ион-радикальной пары. На основании данных УФ, ИК и ПМР спектров аддукту IIа приписано строение соли, в которой катионом является 1-метил-2-фенилхинолиний, а анионом 3-*n*-толуолсульфониламино-4-оксо-1,5-циклогексадиенил-*n*-толуолсульфонилиминат.

О структуре катиона соли IIIа свидетельствует наличие: в УФ спектре полос поглощения хинолинииевого катиона с максимумами при 240, 268 и 330 нм [14], в спектре ПМР сигналов протонов фенильного заместителя при 7,76 м. д. (5H), хинолинииевого кольца при 8,00—9,27 м. д. (6H) и метильной группы при 4,39 м. д. (3H, N—CH₃) [15]. В ИК спектре хинолинииевому катиону соответствует поглощение при 707, 770, 817, 1603 см⁻¹.

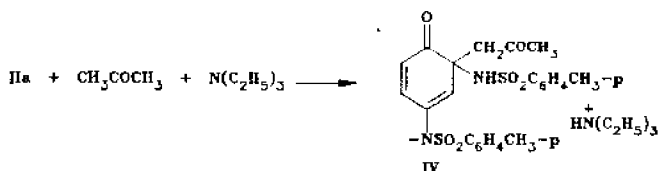
* Сообщение 6 см. [1].



II, III а, в, ж $R^1 = \text{CH}_3$; б $R^1 = \text{Cl}$; г, д, е $R^2 = \text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; ж $R^2 = \text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; а, в $R^3 = \text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; б $R^3 = \text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; д $R^4 = \text{CH}_3$; в, е, ж $R^4 = \text{Cl}$; б $R^5 = \text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; все неуказанные R—H

Структура аниона соли IIIa доказана на основании спектра ПМР соли, в котором кроме вышеуказанных сигналов наблюдаются сигналы четырехспиновой ABCD системы: протоны 6-Н и 2-Н проявляются в виде двух дублетов при 6,71 (1-Н, $J_{6,5} = 10,2$; $J_{6,2} = 2,7$ Гц) и 7,01 м.д. (1-Н, $J_{2,3} = 9,8$ и $J_{2,6} = 2,7$ Гц) соответственно. Сигналы протонов 3-Н и 5-Н представлены мультиплетом с центром при 6,36 м.д. (2-Н). Протоны арильных сульфонидагрупп (система AA'BB') резонируют в области 7,22—7,78 м.д. (8-Н) в виде сложных сигналов, накладывающихся с сигналами протонов катиона хинолиния. В ИК спектре анион проявляется набором полос поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ 1680, $\text{SO}_{2(\text{as})}$ 1327 и 1309 и $\text{SO}_{2(\text{g})}$ 1160 и 1130 cm^{-1} . В УФ спектре соли IIIa имеется характерное для циклогексацинатионов [16] интенсивное поглощение в видимой области с λ_{max} 555 нм ($\lg \epsilon$ 3,28).

Для подтверждения структуры соли IIIa в условиях реакции Яновского [17] проведено взаимодействие хинонимина IIa с ацетоном в присутствии триэтиламина. Получена темно-фиолетовая соль IV катиона триэтиламмония и аниона 3-*n*-толуолсульфониламино-3-ацетонил-4-оксо-1,5-циклогексациденил-*n*-толуолсульфонилимината.



УФ спектры солей IIIa и IV в видимой области идентичны. В спектре ПМР соли IV наряду с сигналами протонов двух метильных групп при 2,37 м.д. (3-Н, CH_3) и 2,36 м.д. (3-Н, CH_3), протонов этильных групп триэтиламмония при 3,09 (6-Н, CH_2) и 1,17 м.д. (9-Н, CH_3) и мультиплетов ароматических протонов двух толильных фрагментов при 7,73—7,96 и 7,27—7,33 м.д. имеются два дублета протонов 2-Н и 5-Н при 6,93 (1Н) и 6,31 м.д. (1Н) с КССВ 2,7 и 10,0 Гц соответственно и дублет дублетов при 6,71 м.д. (1Н), относящийся к протону 6-Н. Ацетонильный остаток характеризуется синглетом группы CH_2 при 2,07 м.д. (2-Н). Идентичность положений сигналов протонов 2-Н и 6-Н в анионах солей IIIa и IV указывает на нахождение ацетонильного остатка в положении 3.

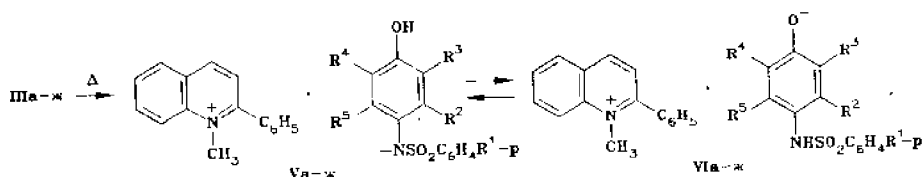
При нагревании соли IIIa происходит ароматизация ее аниона, в результате чего изменяется температура плавления соли, в УФ спектре в видимой области происходит заметный гипсохромный сдвиг полосы поглощения с 555 до 454 нм, что характерно для перехода циклогексацинатионов структур в ароматические [18]. В ИК спектре исчезает полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ при 1680 cm^{-1} и появляется полоса группы ОН при 3413 cm^{-1} . Результатам наших исследований сравнительной кислотности N—Н и О—Н замещенных аминифенолов и соответствующей таутомерии анионов солей Va—ж—VIa—ж будет посвящено отдельное сообщение.

Реакция ароматизации 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина хинониминами IIa—ж носит общий характер. Во всех случаях процесс про-

Соединение	Т. пл., °С	Время реакции, ч	ИК спектр (KBr), см ⁻¹		УФ спектр ^{*,} λ _{max} , нм (lg ε)	
			SO ₂ (ас)	SO ₂ (с)	анионный σ-комплекс	ароматический анион
IIIa	153—154	1	1327, 1309	1160, 1130	555 (3,28)	
IIIб	148—149	3	1310, 1280	1174, 1143	563 (3,00)	398 (3,39)
IIIв	161—162	2	1327, 1307	1163, 1133	560 (3,28)	
Va	168—169	7	1327, 1266	1160, 1131		454 (3,46)
Vr	133—134	1	1333, 1240	1167, 1133	555***	377 (2,90)
Vd	135—136	3	1376, 1340	1160, 1127	555***	380 (3,40)
Vc	158—159	3	1337, 1260	1166, 1130	565***	377 (2,85)
Vж	143—144	3	1336, 1263	1160, 1129	565***	377 (2,90)

* Время окончания реакции устанавливалось спектрофотометрически.
 ** Полосы поглощения катиона солей лежат в области 240—242; 265—269;
 *** Полоса аниона соли зафиксирована спектрофотометрически.

текает через стадию образования соли III с циклогексадиенатным анионом, о чем свидетельствуют интенсивное фиолетовое окрашивание реакционного раствора и наличие в УФ спектре реакционного раствора поглощения при λ_{max} 555 нм (таблица). Однако соли III препаративно удалось выделить только в реакциях с хинониминами IIa—в, имеющими в положении 3 сульфонилиминный заместитель. В остальных случаях соли III уже в ходе реакции при комнатной температуре ароматизируются в соли Vg—ж.



Значения R¹—R⁵ соответствуют приведенным выше.

Таким образом, на основании доказательства образования гидридных σ-комплексов при ароматизации дигидрохинолинов хинониминами можно сделать вывод об ионном механизме этой реакции, идущей с переносом гидрид-иона, вероятно, в клетке растворителя от дигидрохинолина к хинониминам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на приборе Bruker WH-90 (90 МГц) в ДМСО-*d*₆, ИК спектры — на приборе Specord IR-75 в таблетках KBr, УФ спектры — на приборе Specord UV-vis в ацетонитриле.

Характеристики соединений IIIa—в и Va,г—ж и условия реакции приведены в таблице.

Взаимодействие 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина с 1,4-бензохинон-2-R²-3-R³-5-R⁴-6-R⁵-4-(R¹-сульфонил)имином. К раствору 1 ммоль хинонимина IIa—ж в 5 мл сухого ацетонитрила присыпают 1 ммоль 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина. По окончании реакции реакционную смесь выливают в эфир и выделяют соли IIIa—в (Vr—ж).

3-л-Толуолсульфонилимино-4-гидроксифенил-п-толуолсульфонилиминат 1-метил-2-фенилхинолиния (Va). Раствор 0,65 г (1 ммоль) 1-п-толуолсульфонилимино-3-л-толуолсульфонилиминоциклогексадиенат-1,5-опа-4 N-метил-2-фенилхинолиния (IIa) в 5 мл сухого ацетонитрила кипятят с обратным холодильником 7 ч. После охлаждения раствор выливают в 100 мл сухого эфира, выпавший осадок отделяют, промывают эфиром.

1-п-Толуолсульфонилимино-3-ацетонил-4-оксо-1,5-циклогексадиенил-п-толуолсульфонилиминат триэтиламиния (IV). К раствору 0,43 г (1 ммоль) 2-п-толуолсульфонилимино-N-п-толуолсульфонил-1,4-бензохинонимина (IIa) в 5 мл абсолютного аце-

Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Выход, %
C	H	N	S		C	H	N	S	
65,9	4,9	6,8	9,6	$C_{36}H_{33}N_3O_5S_2$	66,3	5,1	6,4	9,8	92
57,3	3,9	6,8	11,7	$C_{40}H_{32}Cl_2N_4O_7S_3$	57,1	3,8	6,6	11,4	71
62,7	4,7	6,1	9,3	$C_{36}H_{33}ClN_3O_5S_2$	63,0	4,7	6,1	9,3	82
66,0	5,2	6,3	9,6	$C_{36}H_{33}N_3O_5S_2$	66,3	5,1	6,4	9,8	95
65,1	4,4	6,8	10,2	$C_{34}H_{29}N_3O_5S_2$	65,5	4,7	6,8	10,3	71
66,0	4,5	6,6	10,1	$C_{36}H_{33}N_3O_5S_2$	65,9	4,9	6,6	10,0	60
62,2	4,4	6,5	9,8	$C_{34}H_{28}ClN_3O_5S_2$	62,1	4,3	6,4	9,7	85
63,3	4,8	6,1	9,6	$C_{36}H_{33}ClN_3O_5S_2$	63,0	4,7	6,1	9,3	72

328—330 нм.

тона прибавляют 0,3 мл (2 ммоль) триэтиламина. Через 1 ч отделяют выпавшие темно-фиолетовые кристаллы соли IV. Выход 0,4 г (72%), т. пл. 98—99°. УФ спектр (ацетон), λ_{max} (lg ϵ): 555 нм (3,30). Найдено: С 59,4; Н 6,6; N 7,0; S 10,6%. $C_{29}H_{29}N_3O_6S_2$. Вычислено: С 59,1; Н 6,6; N 7,1; S 10,9%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сосонкин И. М., Шейнкман А. К., Вдовкина Г. Г., Чмиленко Т. С., Домарев А. Н. ХГС, 1985, № 6, с. 801.
2. Clar E., John F. Ber., 1930, Bd 63, S. 2967.
3. Берберова Н. Т., Охлобыстин О. Ю. ХГС, 1984, № 8, с. 1011.
4. Парнес З. Н., Курсанов Д. Н. В кн.: Реакции гидридного перемещения в органической химии. М.: Наука, 1969, с. 50.
5. Джекман Л. М. В кн.: Успехи органической химии. М.: Мир, 1964, т. 2, с. 332.
6. Walner D., Heeberg J. D. Chem. Rev., 1983, vol. 67, p. 153.
7. Vesner H. In: The Chemistry of Quinoid Compounds, pt 1/Ed. S. Patai; L.; N. Y.: 1974, p. 335.
8. Шейнкман А. К. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1983, № 4, с. 111.
9. Зеленин С. Н., Хидекель М. Л. Усп. химии, 1970, т. 39, с. 209.
10. Adams R., Reifschneider W. Bull. soc. chim. Trans., 1958, N 1.
11. Finley K. T. In: The Chemistry of Quinoid Compounds, pt 1/Ed. S. Patai; L.; N. Y., 1974, p. 880.
12. Пожарский А. Ф., Суслов А. Н., Катаев В. А. ДАН, 1977, т. 234, с. 841.
13. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. В кн.: Вопр. химии и хим. технологий. Харьков: Вища школа, 1981, вып. 65, с. 42.
14. Beaumont T. G., Davis K. M. C. J. Chem. Soc., B, 1968, N 9, p. 1010.
15. Beaumont T. G., Davis K. M. C. J. Chem. Soc., B, 1970, N 4, p. 592.
16. Gutic S. C., Каминский А. Я. Усп. химии, 1978, т. 47, с. 1971.
17. Foster R., Fyfe C. A. J. Chem. Soc., B, 1966, p. 53.
18. Дрозд В. Н., Токмакова Н. В., Станкевич И. В., Удачин Ю. М. ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 124.

Днепропетровский инженерно-строительный институт,
Днепропетровск 320631

Поступило 29 V 1984
После переработки 26 X 1984

УДК 547.861.3'863.13'866:543.422'51'52

Х. Я. Лопатинская, З. М. Скоробогатова, А. К. Шейнкман,
Т. А. Заритовская

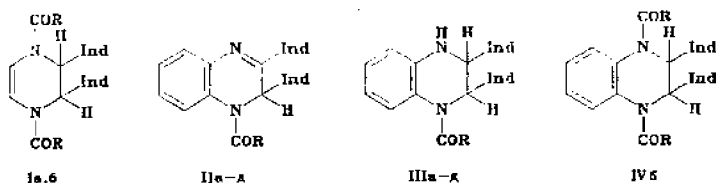
О ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ДИГИДРО-N-ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

8*. АРОМАТИЗАЦИЯ N-АЦИЛЬНЫХ ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗИНА И ХИНОКСАЛИНА

Проведена ароматизация N-моно- и N,N-диацильных 2,3-динидолилзамещенных 1,2-дигидро- и 1,2,3,4-тетрагидропиразинов и хиноксалинов с помощью трифенилметилперхлората и перхлората 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиния. Получены не известные ранее перхлораты N-ацилхиноксалиновых катионов.

Продолжая исследования реакций ароматизации N-ацильных частично гидрированных N-гетероароматических систем [2, 3], мы изучили реакционную способность наиболее трудно ароматизирующихся N-ацильных производных ди- и тетрагидро-1,4-диазиновых оснований, имеющих заместители у sp^3 -углеродных атомов гетероциклов, под влиянием перхлоратов различных органических катионов. Кроме того, мы изучили возможность получения путем ароматизации, по аналогии с синтезом стабильных N-ацильных пиридиниевых и бензопиридиниевых солей [2], ранее неизвестных N-ацильных солей 1,4-диазинов, участие которых *in situ*, однако, постулировалось при получении соединений Рейссерта [4] и в реакциях гетарилирования нуклеофильных органических соединений при одновременном действии ацилхлоридов и диазинов [5]. До настоящего времени были описаны реакции ароматизации N-метильных и N-гидропроизводных ди- и тетрагидро-1,4-диазиновых систем [6—10], реализующихся под действием нейтральных окислителей различной силы: хлоранила, кислорода, серы, $KMnO_4$. Из данных работ [6—10] следует, что легкость ароматизации этих систем существенно снижается при переходе от их N-метильных к N-гидропроизводным, от дигидро- к тетрагидропроизводным, а также при переходе от продуктов моноприсоединения различных нуклеофилов к продуктам би-нуклеофильного присоединения к четвертичным и протонным солям 1,4-диазинов.

Мы провели ароматизацию серии 2,3-динидолилзамещенных N,N-диацил-1,2,3,4-тетрагидропиразинов (I), моно-N-ацил-1,2-дигидро- (II), 1,2,3,4-тетрагидро- (III) и N,N-диацил-2,3-ди(индолил-3)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов (IV) при действии различных акцепторов гидрида.

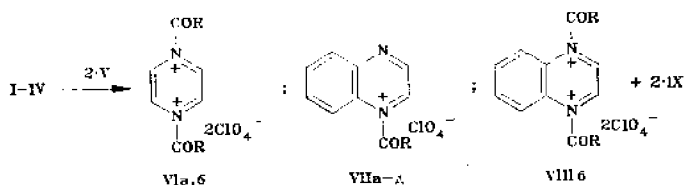


I—IV Ind=3-индолил; I—III а R=C₆H₅; I—IV б R=CH₃; II, III в R=C₆H₄—Cl-*p*;
г R=C₆H₄—NO₂-*p*; д R=C₆H₄—CH₃-*o*

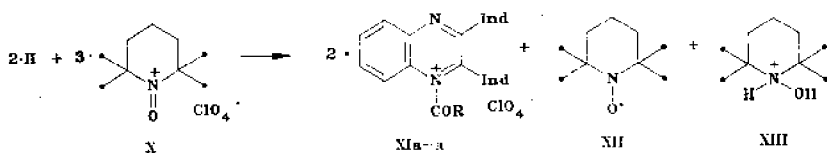
* Сообщение 7 см. [1].

Как нами показано ранее [5], хлоранил не проявляет ароматизирующей активности по отношению к соединениям I, II и IV, и только моно-N-ацильные тетрагидропроизводные III в сравнительно мягких условиях легко дегидрируются до соответствующих N-ацил-1,2-дигидрохиноксалинов II.

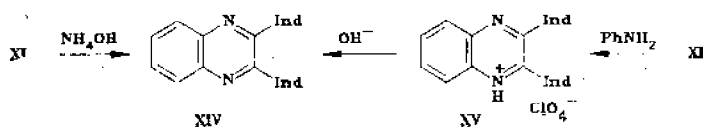
В реакции с трифенилметилперхлоратом (V) все соединения I—IV даже в мягких условиях отщепляют оба индольных заместителя, что приводит к крайне неустойчивым перхлоратам ди-N-ацильного пиразиниевого катиона VI и моно- и ди-N-ацильных хиноксалиниевых катионов VII, VIII, попытки выделить которые из ацетонитрильных растворов в индивидуальном состоянии были безуспешными: кристаллические белые осадки солей при соприкосновении с воздухом мгновенно расплывались и темнели. Фактом, подтверждающим образование солей VI—VIII, является выделение с почти количественным выходом (из учета стехиометрии реакции: на 1 моль соединений I—IV — 2 моль перхлората V) в качестве побочного продукта трифенил(индолил-3)метана IX, образующегося при взаимодействии отщепляющихся заместителей с перхлоратом V.



Более мягкий ароматизирующий агент — 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиний перхлорат (X) [11] при взаимодействии с соединениями I—IV проявил дегидроароматизирующий эффект, как и в аналогичных реакциях с N-ацильными моноазиновыми производными [3]. Однако соответствующие соли XI мы выделили только в реакциях с моно-N-ацильными производными II и III, в случае 1,4-диацильных производных I и IV образующиеся в виде желтых кристаллических осадков диацильные соли при попытке их отфильтровать мгновенно расплывались. Судить о том, что во всех случаях произошло отщепление гидрид-иона, а не индольного заместителя, мы могли по выделению расчетных (с учетом различия в стехиометрии реакции ароматизации ди- II и тетрагидропроизводных I, III, IV) количеств 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила XII и гидроксипиперидиниевого катиона XIII, образующихся в результате восстановления оксопиперидиниевого катиона X [3, 12]:



Синтезированные перхлораты XIa—д не растворяются в неполярных растворителях, быстро гидролизуются водным аммиаком, выделяя во всех случаях свободное основание: 2,3-ди(индолил-3)хиноксалин (XIV), структура последнего подтверждена ИК и масс-спектрами. Соли XIa—д легко ацилируют анилин, переходя при этом в гидроперхлорат XV, который при обработке щелочью превращается в основание XIV.



Электронные спектры солей XIa—д и XV содержат в области 220—450 нм ряд перекрывающихся полос, обусловленных поглощением сопряженных индольного и хиноксалининового ядер. Как видно из таблицы, длинноволновая полоса поглощения ($\lambda_{\max}=420$ нм) $\pi-\pi^*$ -перехода перхлората XIa, отвечающая возбуждению всей молекулы в целом [13], сдвинута в более высокочастотную область по сравнению с той же полосой для описанного в работе [13] йодэтилата 3-(хиноксалил-2)индола ($\lambda_{\max}=490$ нм), несмотря на наличие в соли XIa дополнительного хромофора — второго индольного остатка в положении 3 N-ацилхиноксалининового катиона. Визуально этому явлению соответствует в основном желтая окраска перхлоратов XIa—д, XV по сравнению с темно-красной окраской йодидов. Вышеуказанные факты объясняются известными [14] различием влияния анионов ClO_4^- и I^- на УФ спектры соответствующих солей, связанным с разной способностью этих анионов образовывать КПЗ. Природа заместителя у N-ацильного остатка солей XIa—д крайне мало влияет на положение максимума длинноволновой полосы $\pi-\pi^*$ -перехода (разница составляет всего 2—4 нм). Это сильнее влияет на вторую, более высокочастотную полосу поглощения солей XIa—д ($\lambda_{\max}=312$ нм для XIa), соответствующую возбуждению (и, следовательно, локальным электронным переходам) хиноксалининового катиона. Например, переход от соли XIa к XIв и XIг сопровождается bathochromным сдвигом на 8 и 12 нм соответственно (это отвечает и визуальным наблюдениям — окраска в ряду вышеуказанных солей изменяется от желтой к оранжево-красной). При переходе от N-ацильных солей XI к гидроперхлорату XV в электронных спектрах наблюдаются гипсохромный сдвиг полосы при 312 нм и гипсохромный сдвиг наиболее длинноволновой полосы $\pi-\pi^*$ -перехода.

ИК спектры солей XIa—д (таблица) представляют собой наложение полос в области аниона ClO_4^- : 625 и 1100 см^{-1} , и полос, соответствующих катионам, для которых характеристическими являются полосы в области 1400—1620 см^{-1} , связанные с валентными колебаниями индольного и хиноксалининового циклов, а также широкой полосы средней силы в области 3430—3450 см^{-1} колебаний группы NH индольного фрагмента. Кроме того, в спектрах солей XIa—д имеются сильные полосы в области 1690—1705 см^{-1} , отнесенные нами к валентным колебаниям карбонильной группы, стоящей у атома азота 2,3-диндолилхиноксалининового катиона. Положения этих полос не совпадают с положением полос карбонильных групп в амидах I—IV (где они лежат в области 1640—1670 см^{-1}). Такое малое (20—35 см^{-1}) повышение частоты колебаний карбонильной группы при переходе от амидов к солям (в солях пиридиния это смещение составляет 90—100 см^{-1}) связано, по-видимому, с наличием в хиноксалининовом катионе двух π -донорных индольных заместителей, способствующих появлению дополнительных возможностей рассредоточения положительного заряда.

Таким образом, из всего вышесказанного следует, что 1,2,3-тризамещенные ди- и тетрагидро-1,4-дiazины так же, как и 1,2-дизамещенные дигидропиридины и дигидробензопиридины [2], представляют собой амбидептные нуклеофилы, в которых под действием различных электрофилов происходит гестеролитический разрыв либо углерод-водородной связи с отрывом гидрид-иона, либо углерод-углеродной связи с отщеплением α -заместителя в виде карбаниона с одновременной ароматизацией гетероцикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектр получен при прямом вводе образца в ионный источник на спектрометре Varian MAT-311 (ускоряющее напряжение — 3 кВ, ток эмиссии катода — 1,0 мА, ионизирующее напряжение — 70 эВ). ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле в атмосфере сухого аргона, электронные спектры — на спектрометре Specord UV-vis в растворе ацетонитрила, концентрация веществ $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Перхлораты 1-ацил-2,3-ди(индолил-3)хиноксалиния XIa—д и XV

Соединение	Т. пл., °C (из ацетонитрила)	УФ спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	ИК спектр*, ν , см ⁻¹	Найдено			Брутто-формула	Вычислено			Выход, %
				C, %	H, %	N (Cl), %		C	H	N (Cl)	
XIa	231—233	420 ($44 \pm 0,1$), 375 пл ($21 \pm 0,4$), 312 ($13 \pm 0,1$), 229 ($56 \pm 0,2$)	625 с, 1100 о.с (ClO_4^-), 1450 с, 1520 ср, 1560 с, 1615 ср (Ind и X^+), 1695 с ($\text{C}=\text{O}$), 3430 ср (H)	66,7	4,0	9,8	$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{ClN}_4\text{O}_5$	65,9	3,7	9,9	53
XIб	195—198	430 ($32 \pm 0,1$), 373 пл ($28 \pm 0,3$), 314 ($16 \pm 0,1$), 225 ($58 \pm 0,3$)	625 с, 1100 о.с (ClO_4^-), 1410 ср, 1430 ср, 1490 с, 1510 ср, 1560 с, 1595 ср, 1615 с, 1620 ср (Ind и X^+), 1690 с ($\text{C}=\text{O}$), 3435 (NH)	60,9	3,6	12,0	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_5$	62,1	3,8	11,1	64
XIв	210—214	430 ($40 \pm 0,1$), 320 ($14 \pm 0,2$), 295 пл ($20 \pm 0,4$)	625 с, 1100 о.с (ClO_4^-), 1435 с, 1485 ср, 1500 ср, 1562 с, 1600 с, 1615 с (Ind и X^+); 1700 с ($\text{C}=\text{O}$), 3430 сл (NH)	62,7	3,4	9,4 (11,4)	$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5$	62,1	3,3	9,3 (11,8)	32
XIг	245—246	432 ($46 \pm 0,1$), 380 пл ($22 \pm 0,4$), 324 ($14 \pm 0,1$), 226 ($58 \pm 0,2$)	625 с, 1100 о.с (ClO_4^-), 1430 ср, 1450 ср, 1505 ср, 1560 с, 1595 с, 1610 ср (Ind и X^+), 1705 с ($\text{C}=\text{O}$), 3430 ср (NH)	61,1	3,0	11,3	$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{ClN}_5\text{O}_7$	61,1	3,3	11,5	58
XId	201 (разл.)	431 ($46 \pm 0,1$), 400 пл ($36 \pm 0,5$), 322 ($17 \pm 0,1$), 228 ($53 \pm 0,2$)	625 с, 1100 о.с (ClO_4^-), 1450 с, 1525 ср, 1615 с (Ind и X^+), 1690 с ($\text{C}=\text{O}$), 3432 ср (NH)	65,8	4,3	9,6	$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_5$	66,3	3,9	9,7	21
XV	296—298	429 ($39 \pm 0,2$), 373 пл ($24 \pm 0,4$), 306 ($10 \pm 0,1$), 228 ($42 \pm 0,2$)	625 с, 1100 о.с (ClO_4^-), 1415 ср, 1452 с, 1500 с, 1560 с, 1600 ср, 1610 ср (Ind и X^+), 3290 с (NH), 3432 ср (NH)								

* Ind — индольный цикл, X^+ — хиноксалиниевый цикл.

Исследуемые соединения I—IV получены по методике [5].

Взаимодействие 1,4-диацетил-2,3-ди(индолил-3)-1,2,3,4-тетрагидропиразина 1б с трифенилметилперхлоратом V. К раствору 0,68 г (2 ммоль) перхлората V в 5 мл сухого ацетонитрила при 10° добавляют в один прием 0,40 г (1 ммоль) тетрагидропиразина 1б. После завершения реакции (20 мин) в реакционную смесь добавляют 50 мл сухого эфира, выпавший осадок быстро кристаллизуют из абсолютного ацетонитрила. Получают белые иголки соли VIб. Соль при быстром нагревании над пламенем взрывается, что характерно для перхлоратов. Определение температуры плавления, элементный и спектроскопический анализ провести не удается, так как образец расплывается и темнеет. После отделения осадка соли эфирный фильтрат упаривают, остаток промывают спиртом и кристаллизуют из бутанола. Получают 0,60 г (83%) трифенил(индолил-3)метана с т. пл. 208°, ИК спектр и температура плавления которого идентичны таковым заведомого соединения.

Аналогично ведут себя в реактив с катионом V соединения Ia, II—IV.

1-Бензоил-2,3-ди(индолил-3)хиноксалиния перхлорат (XIa) (таблица). А. К раствору 0,77 г (3 ммоль) перхлората оксиперидиния X в 15 мл сухого ацетонитрила при 25° в течение 10 мин порциями добавляют 0,47 г (1 ммоль) тетрагидрохиноксалинового производного IIIa. После завершения реакции (3—5 ч при 50°) к смеси добавляют 100 мл эфира. Выпавший желтый осадок кристаллизуют из ацетонитрила и получают перхлорат XIa. Эфирный маточник упаривают при 25°, смолистый остаток растирают с 30 мл пентана, закристаллизовавшийся продукт кристаллизуют из смеси этанола—эфир. Получают перхлорат гидроксиперидиния XII. Выход 0,12 г (50% в пересчете на исходный хиноксалин IIIa), т. пл. 189—191° (190—191° [15]). Нейтратовый экстракт упаривают и получают красные кристаллы пиперидиноксила XII, идентифицированного с заведомым соединением по ИК спектру и температуре плавления; выход 0,072 г (90%).

Аналогично получают соли XIб—д (таблица).

Б. Аналогично методу А, но исходя из 1,5 ммоль соли X и 1 ммоль моно-N-ацилди-гидрохиноксалинов IIa—д, получают те же соли XIa—д.

Взаимодействие перхлората N-ацетил-2,3-ди(индолил-3)хиноксалиния XIб с анилином. Смесь 0,5 г (1 ммоль) перхлората XIб и 0,09 г (1 ммоль) анилина в 10 мл сухого ацетонитрила кипятят 2 ч. Выпавший после охлаждения и упаривания до половины объема реакционной смеси осадок кристаллизуют из воды. Получают 0,04 г (32%) ацетанилида. Т. пл. 113°, что идентично заведомому соединению. В ацетонитрильный фильтрат добавляют 30 мл эфира, выпавшую смолу несколько раз обрабатывают эфиром и затем кристаллизуют (быстро!) из сухого ацетонитрила. Получают гидроперхлорат XV (таблица).

Взаимодействие солей XIa—д и XV с аммиаком. К 1 ммоль солей XIa—д и соли XV в 10 мл ацетонитрила добавляют 10 мл 25% NH_4OH и реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 10 мин. Выпавший желтый осадок кристаллизуют из водного этанола. Выход 2,3-ди(индолил-3)хиноксалина XIV колеблется в пределах 67—84%, т. пл. 185—186°. Найдено: С 79,6; Н 4,15; N 15,76%. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Вычислено: С 80,0; Н 4,44; N 15,55%. ИК спектр: 3430 и 3450 (NH); 1550 cm^{-1} (C=N). УФ спектр (в спирте), λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 230 ($60 \pm 0,2$), 235 пл ($44 \pm 0,2$), 311 ($20 \pm 0,2$), 330 нм ($19 \pm 0,1$). Масс-спектр, m/z^+ (%): 77 (11), 89 (6), 104 (12), 105 (6), 115 (16), 116 (14), 128 (12), 232 (7), 233 (5), 243 (80), 244 (31), 360 (M^+ , 100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шейнкман А. К., Чмиленко Т. С., Вдовкина Г. Г., Чернышев А. И. 1985, № 6 с. 806.
2. Ступникова Т. В., Скоробогатова З. М., Шейнкман А. К. ХГС, 1979, № 7, с. 946
3. Шейнкман А. К., Скоробогатова З. М., Лукьяненко Л. В. ХГС, 1982, № 3, с. 367
4. Rorr F. D. Heterocycles, 1980, vol. 14, p. 1033.
5. Шейнкман А. К., Лопатинская Х. Я., Клюев Н. А., Торосян Ж. К. ХГС, 1980 № 2, с. 234.
6. Руденко В. М., Ильченко А. Я., Розум Ю. С. ДАН УССР, сер. Б, 1970 № 2, с. 159.
7. Чупахин О. Н., Сидоров Е. О., Постовский И. Я. ХГС, 1975, № 10, с. 1433.

* Приведено 10 наиболее интенсивных пиков.

8. Чарушин В. Н., Чупахин О. Н., Постовский И. Я. ХГС, 1976, № 8, с. 1146.
9. Чупахин О. Н., Сидоров Е. О., Билькис И. И., Шейн С. М. ЖОрХ, 1976, т. 12, № 11, с. 2464.
10. Marger A., Salzman H., Hofer F. Helv. Chim. Acta, 1971, vol. 54, p. 2507.
11. Ступникова Т. В., Скоробогатова З. М., Шейнкман А. К., Голубев В. А. ДАН УССР, сер. Б, 1978, № 2, с. 144.
12. Скоробогатова З. М., Голубев В. А., Шейнкман А. К. ХГС, 1981, № 1, с. 76.
13. Ступникова Т. В., Лопатинская Х. Я., Земский Б. П., Высоцкий Ю. Б., Сагитуллин Р. С. ХГС, 1980, № 10, с. 1365.
14. Косовер Э. М. В кн.: Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969, с. 40.
15. Голубев В. А., Жданов Р. О., Гида В. М., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 4, с. 853.

*Институт физико-органической химии и углеродной химии
АН Украинской ССР, Донецк 340114*

Поступило 5 VI 1984

*Днепропетровский инженерно-строительный институт,
Днепропетровск 320361*

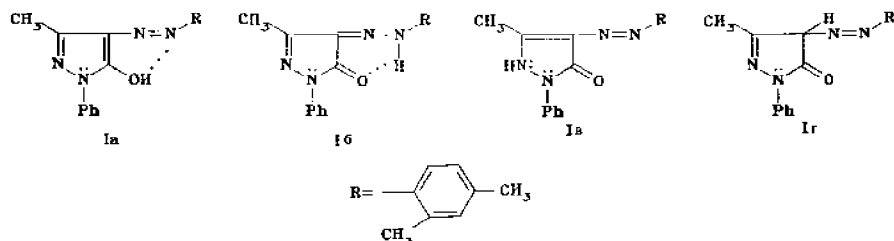
УДК 539.26:543.422.4:547.755

Л. Г. Кузьмина, Л. П. Григорьева, Ю. Т. Стручков, З. И. Ежкова,
Б. Е. Зайцев, В. А. Зайцева, П. П. Пронькин

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-(2',4'-ДИМЕТИЛФЕНИЛАЗО)- ПИРАЗОЛОНА-5

Определены молекулярная и кристаллическая структуры 1-фенил-3-метил-4-(2',4'-диметилфенилазо)пиразолона-5. В кристалле молекула существует в гидразонной таутомерной форме. Пиразольный цикл плоский, заместители практически коллинеарны этой плоскости. В молекуле существует внутримолекулярная водородная связь $\text{N} \cdots \text{O}$, замыкающая практически плоский шестичленный цикл [$\text{N} \cdots \text{O}$ 2,77 (1), $\text{H} \cdots \text{O}$ 2,14 Å, угол при атоме водорода $\text{H}(\text{N}_{(4)})$ 131°]. Рентгеноструктурные данные согласуются со спектральными и с расчетом по методу ППП.

Следует ожидать, что характерными особенностями молекулы 1-фенил-3-метил-4-(2',4'-диметилфенилазо)пиразолона-5 (I) будут таутомерия, образование внутримолекулярных водородных связей (ВМВС), чувствительность π -составляющей пиразолонового цикла к внутри- и межмолекулярным воздействиям и пространственному расположению фенильных ядер. Соединение I может существовать в виде таутомеров Ia—г. Причем таутомеры Ia,б должны стабилизироваться ВМВС.



Из анализа спектральных данных 1-фенил-3-метил-4-фенилазопиразолона-5 (II) [1—5], близкого по структуре к соединению I, сделан вывод, что пиразолон II существует преимущественно в виде таутомера Ib. Данное сообщение посвящено установлению методом рентгеноструктурного анализа структуры азопиразолона I и изучению его спектральных свойств.

ИК спектры поглощения. Для определения типа таутомера использованы характеристические колебания карбонильных, амин- и оксигрупп. В ИК спектрах азопиразолона I в кристаллическом состоянии и в растворах наблюдаются полосы валентных колебаний карбонильной группы $\nu_{\text{C=O}}$ и диффузная полоса колебаний связей $\text{NH} \cdots \text{N}$ (табл. 1). Отнесение полосы $\nu_{\text{C=O}}$ к одному из таутомеров Ia—г сделано на основании положения максимума поглощения и интегральной интенсивности $A_{\text{C=O}}$ этой полосы. В спектре 1-фенил-3-метил-4-гидропиразолона-5 (табл. 1), имеющего аналогичную структуру пиразолонового цикла с таутомером Ig, значение $\nu_{\text{C=O}}$ на 60 cm^{-1} выше, чем $\nu_{\text{C=O}}$ в спектре азопиразолона I. Кроме того, значения $A_{\text{C=O}}$ для этих соединений различаются в 4—5 раз (табл. 1). Следовательно, наблюдаемые значения $\nu_{\text{C=O}}$ и $A_{\text{C=O}}$ в ИК спектре азопиразолона I в кристаллическом состоянии и в растворе свидетельствуют о практическом отсутствии изомера Ig.

Частоты и интегральные интенсивности полос валентных колебаний групп C=O и NH

Соединение	$\nu_{(N-C=O)}$ см ⁻¹	$\Lambda_{(N-C=O)}$ 10 ⁻⁴ д/моль·см ²	ν_{NH} , см ⁻¹	Растворитель
1-Фенил-3-метил-4-(2',4'-диметилфенил-азо)пиразолол-5 (I)	1662 1660 1655	— 0,92 1,42	2900—3100 2900—3100 2900—3100	Кристал. CCl ₄ CHCl ₃
1-Фенил-3-метил-4-фенилазопиразолол-5 (II)	1669 1667	2,1 1,8	~3100 ~3100	CHCl ₃ CCl ₄
1-Фенил-2,3-диметилпиразолол-5 (III)	1688	7,7	—	CHCl ₃
1-Фенил-3-метил-4-гидропиразолол-5	1720	5,0	—	CHCl ₃

Наблюдаемое значение $\nu_{C=O}$ в спектре азопиразолона I соответствует таутомерам Ib и Iv. Однако величина $A_{C=O}$, равная 1,0—1,4 ед., в пиразолоне I согласуется с наличием таутомера Ib и находится в противоречии с присутствием таутомера Iv. Это следует из того факта, что $A_{C=O}$ в 1-фенил-2,3-диметилпиразолоне-5 (III) равно 7,7 ед. [6], что в 5—7 раз выше, чем в пиразолоне I (табл. 1). Таутомер Iv содержит пиразолоновый цикл, аналогичный соединению III. Учитывая, что заместитель в положении 4 пиразолонового кольца существенно не влияет на $A_{C=O}$, в случае таутомера Iv значение $A_{C=O}$ должно быть близко значению $A_{C=O}$ для диметилпиразолона III (табл. 1). Отнесение $\nu_{C=O}$ в спектре азопиразолона I к колебаниям связи C=O таутомера Ib также согласуется с наличием широкой сильно смещенной в низкочастотную область полосы валентных колебаний связей NH. В случае реального существования таутомера Iv в спектре наблюдалась бы узкая полоса колебаний свободной связи NH выше 3400 см⁻¹. Обнаруженное низкочастотное смещение полосы ν_{NH} обусловлено образованием сильной ВМВС типа NH...O=C. Это вытекает из сохранения положения и интенсивностей полос в ИК спектре азопиразолона I при последовательном разбавлении образцов в хлороформе и четыреххлористом углеороде.

Таким образом, из анализа ИК спектров азопиразолона I следует, что подобно азопиразолону II он существует преимущественно в виде лактамгидразонного таутомера Ib.

Наличие двух метильных групп в азофенильном фрагменте молекулы пиразолона I влияет на его ИК и электронные спектры поглощения: значения $A_{C=O}$ в ИК спектре в 1,5—2 раза ниже, чем $A_{C=O}$ в азопиразолоне II; значения λ_{max} длинноволновой полосы в электронном спектре на 11—18 нм сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с λ_{max} в спектре азопиразолона II. Вышеприведенные данные свидетельствуют о повышении копланарности указанных циклов при переходе от азопиразолона II к его аналогу I.

Кристаллическая и молекулярная структуры. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов первоначально в изотропном, а затем в анизотропном приближении. В разностном синтезе выявлены атомы водорода бензольных колец и атом водорода при атоме N₍₄₎; атомы водорода метильных групп локализовать не удалось. В дальнейших расчетах использованы координаты атомов водорода фенильных групп, рассчитанные геометрически. Окончательное уточнение проведено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов при фиксированных значениях позиционных и температурных параметров атомов водорода ($B_{H_{100}} = 6 \text{ \AA}^2$) до $R = 0,139$ ($R_G = 0,075$). В табл. 2 приведены координаты базисных атомов.

На рис. 1 показано строение молекулы и даны длины связей и валентные углы. В кристалле молекула существует в виде таутомера

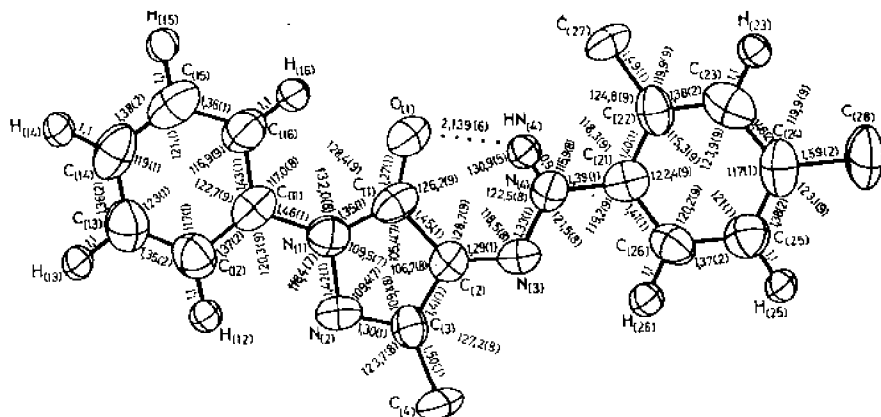


Рис. 1. Строение молекулы, длины связей и валентные углы.

1б, о чем свидетельствует как локализация атома водорода при атоме $N_{(4)}$ азогруппы, так и найденные длины связей в пиразолоновом фрагменте. Связи $N_{(2)}-C_{(3)}$ [1,30(1) Å] и $C_{(2)}-N_{(3)}$ [1,29(1) Å] имеют повышенную кратность, что вполне согласуется с наличием таутомера 1б.

Вместе с тем, рассмотренные связи все же длиннее стандартной длины связи $C=N$, равной 1,255 Å [7]. Это наряду с сокращением остальных связей $C-N$, $C-C$ и $N-N$ в азиопиразолоновом фрагменте против стандартных значений (1,452 [8], 1,50 и 1,46 Å [9] соответственно) указывает на существенную делокализацию π -электронной плотности по всему азиопиразолоновому фрагменту.

Пиразольный цикл плоский в пределах 0,01(1) Å, заместители практически копланарны этой плоскости [выход атомов $O_{(1)}$, $N_{(3)}$, $N_{(4)}$, $C_{(4)}$ и $C_{(11)}$ из плоскости гетероцикла составляет $-0,001(6)$, $0,025(7)$, $0,052(8)$, $-0,007(9)$ и $-0,009(9)$ Å] (табл. 3).

Аналогичное распределение длин связей найдено и в других молекулах, содержащих плоский иминопипразолоновый фрагмент, а именно — в 4-(4-N,N-диэтиламинофенилимино)-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-оне (IV) и 4-(2,6-диметил-4-N,N-диэтиламинофенилимино)-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-оне (V) [10].

Таблица 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$, для $H \times 10^3$)*

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
$N_{(1)}$	10690 (8)	4397 (4)	3048 (9)	$C_{(22)}$	5774 (10)	5212 (5)	-1779 (12)
$N_{(2)}$	11217 (7)	5050 (4)	3569 (9)	$C_{(23)}$	4834 (10)	5592 (6)	-2688 (11)
$N_{(3)}$	8546 (8)	5602 (4)	1158 (9)	$C_{(24)}$	4703 (10)	6343 (6)	-2507 (13)
$N_{(4)}$	7616 (8)	5255 (3)	271 (9)	$C_{(25)}$	5578 (11)	6683 (5)	-1355 (13)
$O_{(1)}$	8845 (6)	4046 (3)	1398 (8)	$C_{(26)}$	6536 (10)	6329 (5)	-444 (12)
$C_{(1)}$	9590 (10)	4499 (4)	2096 (13)	$C_{(27)}$	5851 (9)	4448 (4)	-2099 (12)
$C_{(2)}$	9441 (9)	5250 (4)	1972 (11)	$C_{(28)}$	3583 (11)	6731 (5)	-3609 (13)
$C_{(3)}$	10491 (9)	5547 (5)	2934 (11)	$H_{(4)}$	7585	4812	241
$C_{(4)}$	10765 (9)	6305 (4)	3221 (12)	$H_{(12)}$	12685	4318	5478
$C_{(11)}$	11354 (10)	3763 (5)	3642 (13)	$H_{(13)}$	13806	3211	6319
$C_{(12)}$	12377 (11)	3800 (5)	4877 (13)	$H_{(14)}$	13010	2075	5169
$C_{(13)}$	12945 (10)	3194 (6)	5334 (14)	$H_{(15)}$	11187	2017	2942
$C_{(14)}$	12520 (13)	2565 (6)	4708 (15)	$H_{(16)}$	10035	3108	1911
$C_{(15)}$	11491 (12)	2534 (5)	3461 (14)	$H_{(23)}$	4133	5313	-3616
$C_{(16)}$	10879 (9)	3121 (5)	2898 (14)	$H_{(25)}$	5526	7251	-1121
$C_{(21)}$	6624 (10)	5600 (5)	-632 (13)	$H_{(25)}$	7264	6615	467

* Таблица температурных параметров может быть получена у авторов.

Уравнения плоскостей $Ax + By + Cz - D = 0$ фрагментов молекул, выход атомов из плоскости и углы между плоскостями

Плос- кость	Атом	Выход атомов из плоскости, Å	Атом	Выход атомов из плоскости, Å
1	$0,5407x + 0,0152y + (-0,8411)z - 4,5511 = 0$			
	C ₍₁₎	-0,0097 (102)	* отклонение для атомов	
	C ₍₂₎	0,0062 (92)	N ₍₃₎	0,025 (7)
	C ₍₃₎	0,000 (9)	N ₍₄₎	0,052 (8)
	N ₍₂₎	-0,0055 (72)	O ₍₁₎	-0,001 (6)
	N ₍₁₎	0,0096 (76)	C ₍₄₎	-0,007 (9)
2	$0,5576x + 0,0204y + (-0,8299)z - 4,8026 = 0$			
	G ₍₂₎	0	C ₍₁₎	0,02 (1)
	N ₍₃₎	0	* C ₍₃₎	0,022 (9)
	N ₍₄₎	0	C ₍₂₎	0,000 (9)
3	$0,5576x + 0,0205y + (-0,8299)z - 4,8029 = 0$			
	N ₍₃₎	0	* C ₍₂₎	-0,000 (9)
	N ₍₄₎	0		
	C ₍₂₎	0		
4	$0,6359x + 0,1417y + (-0,7587)z - 6,6683 = 0$			
	C ₍₂₎	-0,007 (10)		
	C ₍₂₂₎	0,0006 (96)		
	C ₍₂₃₎	0,0031 (99)		
	C ₍₂₄₎	-0,0002 (105)		
	C ₍₂₅₎	-0,006 (11)		
	C ₍₂₆₎	0,0099 (96)		
5	$0,6553x + 0,0900y + (-0,7500)z - 6,7482 = 0$			
	C ₍₁₎	0,0006 (100)		
	C ₍₁₂₎	-0,0112 (106)		
	C ₍₁₃₎	0,0178 (107)		
	C ₍₁₄₎	-0,0130 (127)		
	C ₍₁₅₎	0,0021 (117)		
	C ₍₁₆₎	0,0036 (99)		

Плоскости	Углы между плоскостями, град	Плоскости	Углы между плоскостями, град	Плоскости	Углы между плоскостями, град
1—2	1,20	2—3	0,03	3—4	9,23
1—4	10,24	2—4	9,23	3—5	8,27
1—5	9,43	2—5	8,27	4—5	3,20

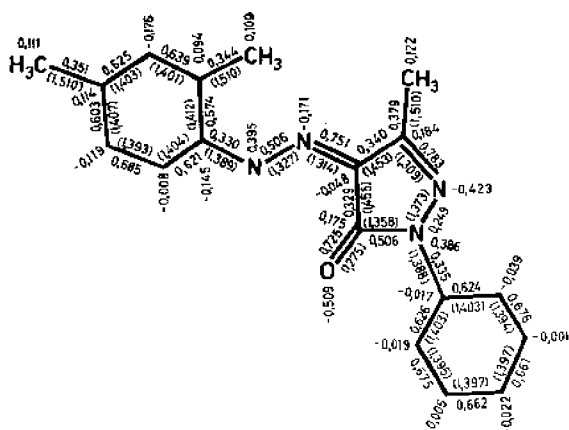
Бензольные кольца C₍₁₎—C₍₁₆₎ и C₍₂₎—C₍₂₆₎ повернуты из плоскости пиразолона и плоскости C₍₂₎N₍₄₎N₍₃₎ соответственно на 9,4 и 9,2°. При этом в молекуле возникают напряжения бифенильного типа между орто-заместителями (H или CH₃) Ph-колец и азопиразолоновой частью молекулы [например, внутримолекулярные расстояния H₍₁₆₎...O₍₁₎]

Таблица 4

Энергетические параметры (эВ) таутомеров Ia—v*

Соединение	E _π	E _σ	E _в	ΔH	M
Ia	40,75	76,20	116,95	196,49	2,76
Ib	40,37	76,25	116,62	195,92	4,04
Iv	39,87	76,21	116,08	195,38	3,64

* E_π — энергия π-связывания; E_σ — энергия σ-связывания; E_в — полная энергия связывания; H — энергия атомизации; M — коэффициент сольватации.



3. Jones J. R., Ryan A. J., Sternhell S., Wrigt S. E. *Tetrahedron*, 1960, vol. 19, p. 1497.
4. Snavely F. A., Joder C. H. *J. Org. Chem.*, 1968, vol. 33, p. 513.
5. Зайцев Б. Е., Зайцева В. А., Молодкин А. К., Образцова Е. С. *ЖНХ*, 1979, т. 24, с. 127.
6. Зайцев Б. Е., Шейнкер Ю. Н. *Изв. АН СССР, Отд. хим. наук*, 1963, № 3, с. 407.
7. Bayer E., Haselinger G. *Chem. Ber.*, 1966, Bd 99, S. 1689.
8. Ammon H. L., Marroechi P. M., Regan M. C., Colicelli E. *Acta Cryst.*, B., 1979, vol. 35, p. 1722.
9. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publ. N 18 / Ed. L. E. Sutton. L.: Chem. Soc., 1965.
10. Douglas L. Smith, Eileen K. Barrett. *Acta Cryst.*, B, 1971, vol. 27, p. 2043.
11. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, с. 464.
12. Ramsay D. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, vol. 72, p. 74.

*Институт элементоорганических соединений АН СССР,
Москва 117813*

*Поступило 8 VIII 1983
После переработки 26 IV 1984*

*Научно-исследовательский институт органических
полупродуктов и красителей, Москва 103787*

УДК 547.556.9'785.5:541.651

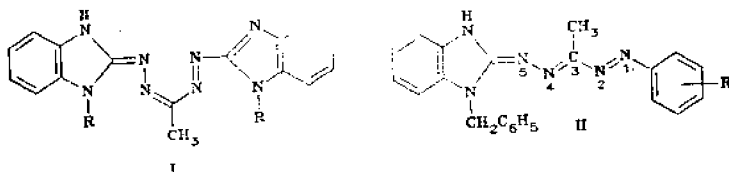
А. И. Яланина, Е. Г. Ковалев, Г. Н. Липунова, Н. П. Беднягина,
Л. Г. Егорова, Л. Л. Попова

СТРОЕНИЕ И ЦВЕТНОСТЬ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ БЕНЗИМИДАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ

Проведено спектрофотометрическое титрование и определены константы основности бензимидазолилформазанов. На основании квантовомеханических расчетов электронных спектров сделано предположение о хелатной структуре солей несимметричных бензимидазолилформазанов.

При изучении продуктов фотолиза как *симм*-, так и *несимм*-бензимидазолилформазанов в присутствии тетрагалогенидов метана было обнаружено образование глубокоокрашенных солей [1]. Вопреки ожиданию, гидрогалогениды несимметричных формазанов, полученные как фотохимически, так и химически, оказались окрашенными в неполярных растворителях значительно глубже (на 50—100 нм), чем соли *симм*-формазанов. Исключение составляли *орто*-фенилзамещенные формазаны (Пе и др.), протонирование которых сопровождалось гипсохромным смещением длинноволновой полосы поглощения.

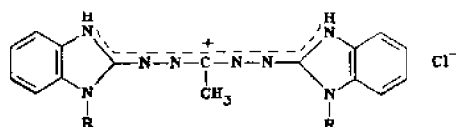
С целью определения строения и интерпретации цветности протонированных форм было изучено поведение *симм*-(Ia—г) и *несимм*-(IIa—е) бензимидазолилформазанов в кислых средах. Все исследуемые формазаны в растворе находятся в виде раскрытых иминотаутомерных форм I и II [2].



I, II а R=H; в R=CH₃; г R=C₂H₅; д R=CH₂C₆H₅; II б R=р-NO₂;
в R=р-Cl; г R=р-CH₃; д R=м-Cl; е R=о-CH₃

Методом спектрофотометрического титрования хлористоводородной (бромистоводородной) кислотой растворов формазанов в 50% этаноле установлено образование последовательно моно- и дипротонированных форм *симм*-формазанов I и монопротонированных форм *несимм*-формазанов II (рис. 1).

Спектральная картина титрования *симм*-формазанов на примере соединения Ib характеризуется наличием трех групп кривых (1—6, 7—10, 11—15, рис. 1, а). Спектры 1—6 соответствуют присоединению первого протона (3,80 < pH < 7) по пиридиновому атому азота имидазольного цикла, и образующийся гидрохлорид имеет структуру симметричного азацианина, в котором заряд делокализован:



Именно такой устойчивой структурой можно объяснить глубокую окраску соли, полностью совпадающую с окраской азацианина (III).

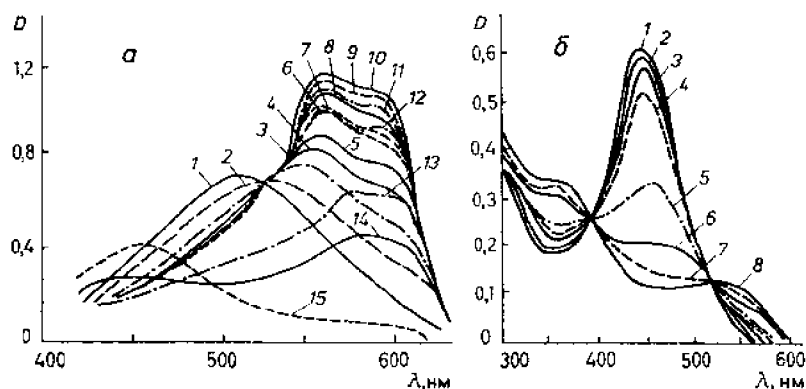
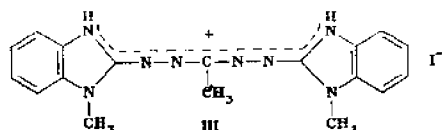


Рис. 1. Электронные спектры спектрофотометрического титрования (в растворе этанол—вода, 1 : 1):

a — метилформазап Iб (0,1 н. раствором HCl), значения pH: 1 — 6; 2 — 4,77; 3 — 4,50; 4 — 4,30; 5 — 4,05; 6 — 3,80; 7 — 3,50; 8 — 3,23; 9 — 2,50; 10 — 2,14; 11 — 1,20; 12 — 0,90; 13 — 0,56; 14 — 0,25; 15 — <0,25; *б* — формазап IIa (раствором HCl), значения pH: 1 — 5,03; 2 — 4,42; 3 — 4,11; 4 — 3,6; 5 — 2,98; 6 — 2,52; 7 — 2,05; 8 — 1,44.

Аналогичные данные были получены ранее при титровании оснований *симм*-бензимидазолилформазапов в ацетоне [3].

При дальнейшем титровании образуется следующая группа спектральных кривых 7—10 ($1,2 < \text{pH} < 3,8$), которая характеризуется только ростом интенсивности поглощения при 570—605 нм без появления новой изобестической точки. Вероятно, в этих пределах pH имеет место *цис-транс*-изомеризация азиационной цепи монопротонированной соли [4]. Близкая спектральная картина наблюдается и при титровании соляной кислотой ($2 \leq \text{pH} \leq 7$) йодида 1,5-ди(1,3-диметилбензимидазолил-2)-3-метилтетраазапентамстинцианина (III).



Дальнейшее титрование соединений Iб и III ($\text{pH} < 2$) приводит к исчезновению поглощения при 550—620 нм и появлению максимума поглощения при 440—460 нм. При 490 нм наблюдается изобестическая точка. При этом происходят присоединение второго протона по одному из четырех атомов азота формазаповой цепи (вероятнее всего, по атому $\text{N}_{(2)}$ или $\text{N}_{(4)}$). Значение $\text{pK}_a < 1$, и точно определить его путем титрования в водном спирте не удалось. Аналогична картина титрования для формазапов Iа, в, г. Дикатноны *симм*-формазапов крайне неустойчивы и быстро разрушаются.

Окраска гидрогалогенидов *несимм*-формазапов зависит от характера растворителя. Если в неполярных растворителях (бензол, толуол) значения λ_{max} соответствуют 615—680 нм, то в этаноле — 500—540 нм. Довольно низкие значения pK_a соединений IIа—д (таблица) объясняют неустойчивость их гидрогалогенидов, отмеченную ранее при изучении фотолиты [1] и проведении кислотного гидролиза [5].

Как и следовало ожидать, наличие электроноакцепторных заместителей в фенильном радикале у атома $\text{N}_{(1)}$ формазаповой цепи в соединениях IIб, в приводит к уменьшению основности (таблица). Корреляция между pK_a формазапов IIа, в, г и константами Гаммета $\sigma_{\text{пара}}$ характеризуется реакционной константой $\rho = -1,2$ и коэффициентом корреляции $r = 0,995$ (расчет проведен по стандартной методике [6]).

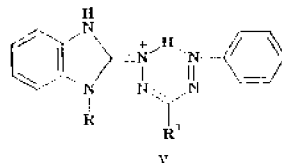
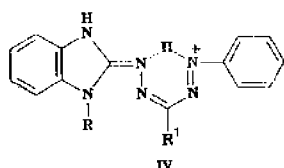
С целью исключения гидролиза гидрогалогенидов при определении констант основности проведено потенциометрическое титрование форма-

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^*, \text{ нм}$			pK_{a_1}
	основания в смеси этанол— вода, 1:1	гидрогалогенида		
		в смеси этанол— вода, 1:1	в бензоле	
Ia	512	565, 595	565, 595	$4,34 \pm 0,10$
Iб	535	575, 607	575, 607	$4,54 \pm 0,09$
Iв	535	575, 607	575, 607	$5,20 \pm 0,09$
Iг	530	575, 607	575, 607	$4,30 \pm 0,10$
IIa	456	360, 530	380, 625, 670	$3,03 \pm 0,10$
IIб	510	517	350, 615, 660	$2,60 \pm 0,10$
IIв	472	365, 530	375, 635, 680	$2,76 \pm 0,10$
IIг	460	370, 530	380, 625, 670	$3,19 \pm 0,06$
IIд	473	370, 535	375, 635, 680	$2,85 \pm 0,06$
IIe	452	370	390	$3,16 \pm 0,05$

* Низкая растворимость не позволяет вычислить значения коэффициентов молярного погашения.

занов Iб и IIб,г хлорной кислотой в безводном ацетонитриле. Результаты этого эксперимента подтверждают, что *несимм*-бензимидазолилформазаны способны образовывать только монопротонированные формы (для соединений IIб и г значения pK_a равны соответственно 11,45 и 12,2), *симм*-бензимидазолилформазаны — моно- и дипротонированные формы. Значение pK_a присоединения первого протона к формазану Iб равно 14,14, присоединения второго протона — 6,02.

Необычно большой bathochromный сдвиг при образовании солей *несимм*-бензимидазолилформазанов не может быть объяснен простым протонированием раскрытой структуры формазана. Необходимо появление в структуре более мощного хромофора, каковым для подобных соединений может быть квазиароматический цикл формазана. Из резонансного рассмотрения структуры соединения IIa очевидно, что центром протонирования может быть как атом N₍₁₎, являющийся концом квазиароматической структуры иминобензимидазолина, так и атом N₍₅₎ (соответственно формы IV и V). Нами было сделано предположение о возможности существования квазиароматического цикла при протонировании формазана IIa заведомо разомкнутой структуры (*анти-s-транс-транс*-конфигурация). Это предположение было проверено с помощью расчетов электронных спектров поглощения методом Паризера—Парра—Попла. Ранее такого рода расчеты были выполнены в одноконфигурационном приближении [7]. В настоящем исследовании при параметрах и геометрии [7, 8] в расчет структуры IIa было включено конфигурационное взаимодействие (КВ) — учитывалось 9 однократно возбужденных конфигураций. Весьма близкое совпадение энергий наиболее длинноволновых переходов для соединения IIa ($\lambda_{\pi_1 \rightarrow \pi_1}^{\text{эксп}} = 450 \text{ нм}$, $\lambda_{\pi_1 \rightarrow \pi_1}^{\text{теор}} = 456 \text{ нм}$) свидетельствует о плодотворном включении КВ.



Длинноволновый максимум поглощения хлористоводородной соли формазана IIa расположен при 635 нм с инфлексией при 670 нм (в CCl₄). По расчету значение λ_{max} для структуры IV с квазиароматическим циклом соответствует 642 нм. Эта длина волны целиком обязана $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ -переходу и связана с интенсивным переносом π -электронов из фениль-

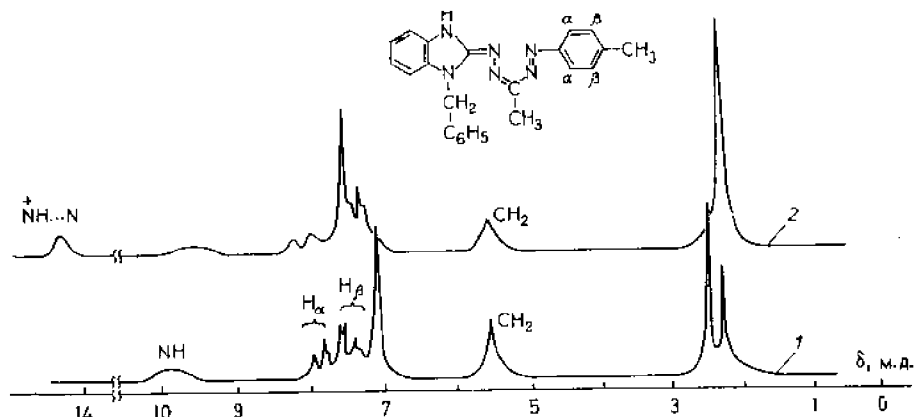


Рис. 2. Спектры ПМР 1-*n*-толил-3-метил-5-(1-бензилбензимидазолил)-2)формазана IIg в CDCl_3 :

1 — основание, 2 — после пропускания газообразного HCl и течение 4 с.

ного кольца на квазиароматический цикл. Оценка энергий π -связывания указывает на возможный легкий переход одной хелатной формы IV в другую — V ($\Delta E = 5,6$ ккал/моль). *орто*-Заместители в фенильном радикале у атома $\text{N}_{(1)}$, очевидно, препятствуют обмену протона между атомами $\text{N}_{(1)}$ и $\text{N}_{(5)}$, и структура высокоокрашенной соли *орто*-фенилзамещенных формазанов (соединение IIe) соответствует форме V, в расчетном спектре которой наиболее длинноволновый переход лежит при 353 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Образование хелатов при протоировании формазанов IIa—д подтверждено данными спектров ПМР (в CDCl_3) на примере формазана IIg. Химический сдвиг протона NH при 9,95 м.д. в соединении IIg сильно уширен и соответствует гетероцическому (рис. 2, спектр 1). После пропускания газообразного HCl через раствор формазана в спектре

ПМР появляется еще сигнал при 14,6 м.д. ($\text{NH} \cdots \text{N}^+$) [9] (рис. 2, спектр 2). В мультиплете ароматических протонов (рис. 2, спектр 1) формазана IIg можно выделить два дублета при 7,50 и 8,00 м.д., относящиеся к поглощению α - и β -протонов фенильного заместителя у атома $\text{N}_{(1)}$ (система A_2B_2 , $J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta} = 9,1$ Гц). При 5,50 м.д. наблюдается синглет протонов метиленовой группы, а в сильном поле — синглеты при 2,46 (группа CH_3 , связанная с фрагментом $-\text{N}=\text{C}-\text{N}=\text{C}-$) и 2,35 м.д. (группа CH_3 фенильного заместителя). После пропускания газообразного HCl через раствор формазана IIg (рис. 2, спектр 2) сигнал α -протона в фенильном заместителе смещается на 0,2 м.д. в слабое поле, что также подтверждает образование хелата при протоировании. Слабопольное смещение сигнала протонов метиленовой группы (на 0,14 м.д.) является следствием перераспределения заряда в гетероцикле и формазановой цепи и изменения конформации, при этом происходит понижение основности гетероцикла, что согласуется с данными проведенных нами квантовомеханических расчетов.

Таким образом, π -избыточный характер бензимидазольного фрагмента обеспечивает хелатное строение соли формазана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры растворов формазанов сняты на приборах Specord UV-vis, Acta-6 и Acta-7 фирмы Beckman ($l = 1$ см). Константы ионизации определены спектрофотометрически титрованием растворов формазанов в 50% водном растворе этанола соляной кислотой (концентрацию кислоты варьировали от 0,1 н. до концентрированной в зависимости от требуемой кислотности среды). Рабочие концентрации растворов формазанов $1,5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Константы ионизации сопряженных кислот соединений Iб, г и IIб определены методом потенциометрического титрования формазанов в безводном ацетонитриле, содержащем в качестве буфера 0,002 моль/л $(C_2H_5)_4SiO_4$ при температуре $25 \pm 0,1^\circ$. Титрантом служил 0,1 М раствор хлорной кислоты в безводном нитрометане. Измерения проводили на потенциометре рН-340 по методике [10].

Спектры ПМР записаны на спектрофотометре Perkin—Elmer R-12-B с рабочей частотой 60 МГц в дейтерохлороформе при температуре 35° (внутренний стандарт — ГМДС). Протонирование формазанов проводили в ячейке спектрофотометра пропусканием газообразного HCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яландина А. И., Липунова Г. Н., Ельцов А. В., Беднягина Н. П., Мерцалов С. Л., Дариенко Е. П., Мудрецова И. И. ЖПС, 1982, № 6, с. 1026.
2. Беднягина Н. П., Постовский И. Я., Гарновский А. Д., Осипов О. А. Усп. химии, 1975, т. 44, с. 1052.
3. Середа Г. А., Оглоблина Р. И., Подчайнова В. Н., Беднягина Н. П. ЖАХ, 1968, т. 23, с. 1224.
4. Лифанов Ю. И., Кузьмин В. А., Карякин А. В., Чибисов А. К., Левковс И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 4, с. 787.
5. Беднягина Н. П., Караваева Е. С., Липунов Г. Н., Медаедева Л. И., Бузыкин Б. И. ХГС, 1977, № 9, с. 1268.
6. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1966, с. 14.
7. Липунова Г. Н., Зейф А. П., Беднягина Н. П., Щеголева Л. Н. ЖОрХ, 1972, № 8, с. 1757.
8. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. Н. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970 гг. М.: Наука, 1980, с. 97, 152, 179, 527.
9. Fisher P. B., Kaul B. L., Zollinger H. Helv. Chim. Acta, 1968, vol. 51, p. 1449.
10. Минкин В. И., Брень В. А. Реакционная способность органических соединений. Тарту, 1967, т. 4, с. 112.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск 620002

Поступило 29 VI 1983
После переработки 21 XI 1984

УДК 543.253:547.785.5+311.16

В. А. Лопырев, Л. И. Ларина, И. М. Сосонкин, Т. И. Вакульская,
Г. Л. Калб, Е. Ф. Шибанова

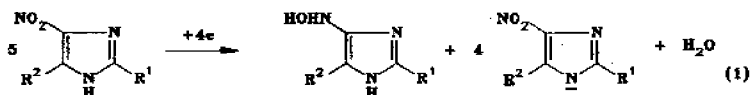
ЭПР И ПОЛЯРОГРАФИЯ НИТРОАЗОЛОВ

5*. ИЗУЧЕНИЕ ПЕРВОЙ СТАДИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5(6)-НИТРОБЕНЗИМИДАЗОЛА С ПОМОЩЬЮ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА С КОЛЬЦОМ

С помощью вращающегося платинового дискового электрода с кольцом изучено электрохимическое восстановление 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола на платиновом диске в ацетонитриле и окисление их анион-радикалов на кольце. Показано, что в процессе восстановления указанных соединений образуется молекулярный водород за счет бимолекулярной реакции двух первичных анион-радикалов. Корреляции электрохимических величин с константами заместителей σ_I , σ_R и σ' свидетельствуют, что величины $E_{1/2}^H$ зависят от резонансного и индукционного эффектов заместителей примерно в равной степени, а $i_{\text{нр}}^H$, n и $E_{1/2}^K$ — преимущественно от резонансного эффекта.

Ранее [2—4] нами сообщалось об электрохимическом восстановлении производных ряда нитроазолов в ацетонитриле. При этом было сделано предположение, что нитроазолы, не замещенные у атома азота, при потенциалах первой волны дают неустойчивые анион-радикалы (АР), распадающиеся с элиминированием водорода. Образующиеся анионы нитроазолов восстанавливаются далее при потенциалах вторых волн до дианион-радикалов (ДАР), обнаруживаемых методом ЭПР.

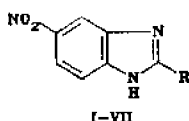
Несколько иная схема электрохимического восстановления нитроимидазолов и диметилформамиде была предложена Каргиным с сотрудниками [5]. Авторы считают, что при потенциалах первых волн электрохимическому превращению подвергается лишь 1/5 часть исходных молекул:



Депротонированные молекулы нитроимидазола при потенциалах вторых волн восстанавливаются с образованием ДАР.

При реализации этой схемы электрохимического процесса не должно наблюдаться образования водорода на первой стадии реакции.

Таким образом, с целью уточнения и более детального изучения процессов, протекающих при потенциалах первой волны, нами принято электрохимическое исследование ряда 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола (I—VII) с помощью вращающегося платинового дискового электрода с кольцом [6].



I R=N(CH₃)₂, II R=OC₂H₅, III R=OCH₃, IV R=H, V R=COOH₃, VI R=CF₃, VII R=CN

* Сообщение 4 см. [1].

Выбор этого метода обусловлен двумя причинами. Во-первых, на металлах платиновой группы водород является электрохимически активным. Во-вторых, метод позволяет изучать процессы, идущие непосредственно в растворе, и исключить некоторые явления, связанные с влиянием двойного электрического слоя [6].

В табл. 1 приведены потенциалы первых волн восстановления соединений I—VII в ацетонитриле на платиновом диске и окисления их анион-радикалов на кольце. При последовательных записях происходит смещение вольтамперограмм в область отрицательных потенциалов (без очистки электрода). Вместе с тем на кольцевом электроде фиксируется волна окисления анион-радикалов (за исключением вольтамперограммы для соединения VI), т. е. процесс переноса первого электрона является обратимым. Смещение волны может быть связано с адсорбцией на платине водорода, образующегося при распаде анион-радикалов и, следовательно, с изменением поверхности электрода. Для идентификации водорода были записаны вольт-амперные кривые на кольцевом электроде. При этом на дисковом электроде устанавливался потенциал, равный началу площадки предельного тока первой волны. В большинстве случаев (исключение составляют вольтамперограммы соединений VI и VII) наблюдалась волна окисления водорода (табл. 2). В этой же области потенциалов наблюдается интенсивная волна окисления водорода в случае продувки раствора газообразным водородом. Некоторый разброс в значениях потенциала волны окисления водорода обусловлен адсорбцией протонов на кольцевом электроде, что вызывает смещение волны в положительную область при последовательных записях (рис. 1).

Таблица 1
Результаты полярографического исследования 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола

Соединение	R	E_{const}^* , В	Диск		η	Кольцо		Q^*
			$E_{1/2}^*$, В	$i_{пр}^*$, мкА		$E_{1/2}^*$, В	$i_{пр}^*$, мкА	
I	$N(CH_3)_2$	-0,70	-1,15	30,80	0,94	-0,92	0,12	0,022
II	OC_2H_5	-0,60	-1,12	31,60	0,97	-1,08	0,48	0,084
III	OCH_3	-0,60	-1,11	28,20	0,84	-1,02	0,03	0,006
IV	H	-0,70	-1,14	26,00	0,73	-1,04	0,19	0,041
V	$COCH_3$	-0,55	-0,96	22,00	0,67	-0,89	0,05	0,013
VI	CF_3	-0,60	-0,90	19,20	0,61	—	—	—
VII	CN	-0,40	-0,76	16,60	0,49	-0,77	0,05	0,017

* $Q = i_{пр}^* / (i_{пр}^* \cdot N_{эфф})$ (коэффициент выхода по току).

Таблица 2
Параметры окисления водорода, образующегося при распаде анион-радикалов 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола

Соединение	R	E_{const}^* , В	$E_{H_2/2}^*$, В	$i_{H_2/K}^*$, мкА	Q , %
I	$N(CH_3)_2$	-1,55	+0,07	1,20	26,0
II	OC_2H_5	-1,35	+0,17	1,80	31,0
III	OCH_3	-1,30	+0,20	1,40	27,5
IV	H	-1,30	+0,15	2,20	47,0
V	$COCH_3$	-1,15	+0,17	1,45	26,0
VI	CF_3	-1,00	—	—	—
VII	CN	-1,10	—	—	—
H_2^*	—	—	+0,20	11,00	—

* Получено при продувании водородом.

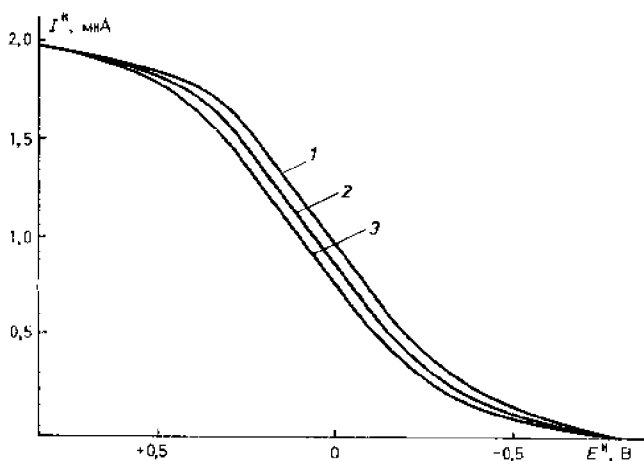


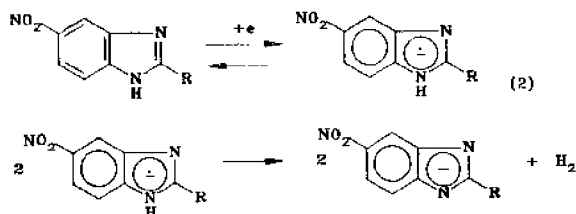
Рис. 1. Волна окисления водорода на кольце при постоянном потенциале диска, равном началу площадки предельного тока восстановления 5(6)-нитробензимидазола.

1—3 — смещение волны при последовательных записях без очистки электрода.

Выделение водорода при распаде анион-радикалов 2,4-динитроанилина было обнаружено также в работе [7]. При этом было показано, что образование водорода происходит за счет бимолекулярной реакции двух анион-радикалов. Действительно, образование атомарного водорода — сильнейшего восстановителя в виде кинетически независимой частицы — менее вероятно. Чтобы подтвердить справедливость такого предположения для процесса восстановления производных нитробензимидазола, нами была изучена зависимость предельного тока первой волны от корня квадратного из числа оборотов ($i_{\text{пр}}^R/\sqrt{\omega}$) как на диске, так и на кольце. В последнем случае постоянный потенциал кольца соответствовал началу площадки предельного тока окисления водорода (рис. 2,а). Как видно из этого рисунка, для всех изученных соединений на дисковом электроде наблюдается линейная зависимость $i_{\text{пр}}^D$ от $\sqrt{\omega}$, которая может свидетельствовать, что расходование нитробензимидазолов происходит по реакции первого порядка. В то же время на кольце зависимость $i_{\text{пр}}^R$ от $\sqrt{\omega}$ имеет нелинейный характер (рис. 2,б), т. е. образование водорода происходит по реакции, имеющей более высокий порядок, чем первый. Причем константа скорости образования водорода лежит во временном диапазоне применяемого нами метода и является лимитирующей [6].

С другой стороны, если бы возникновение молекулярного водорода было связано с простой димеризацией $\text{H}^\cdot$ (константа скорости близка к диффузионной), то лимитирующей стадией должно было бы быть образование H_2 , а зависимость $i_{\text{пр}}^R$ от $\sqrt{\omega}$ должна была бы носить линейный характер, так как распад анион-радикалов происходил бы по мономолекулярному механизму.

Изложенные данные позволяют предположить бимолекулярный механизм образования водорода:



Y	a	b	c	d
$-E_{1/2}^D$	$0,53 \pm 0,11$ $0,43 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,05$ $0,28 \pm 0,03$	— $0,23 \pm 0,04$	$-1,13 \pm 1,82$ $-1,17 \pm 0,17$
i_{np}^D	$-12,17 \pm 4,51$ $-9,32 \pm 3,16$	$-9,45 \pm 2,10$ $-13,18 \pm 2,17$	— $-6,43 \pm 2,93$	$25,93 \pm 3,56$ $26,98 \pm 4,15$
n	$-0,27 \pm 0,15$ $-0,20 \pm 0,12$	$-0,32 \pm 0,07$ $-0,42 \pm 0,08$	— $-0,17 \pm 0,11$	$0,75 \pm 1,89$ $0,78 \pm 0,13$
$-E_{1/2}^R$	$0,29 \pm 0,22$ $0,05 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,10$ $0,33 \pm 0,03$	— $0,46 \pm 0,05$	$-1,00 \pm 0,20$ $-1,08 \pm 0,19$

* R — коэффициент корреляции; S — стандартное отклонение; n — число ющей; σ' — вклад радикал-стабилизирующего фактора.

** Данные для точки $R=CF_3$ отсутствуют.

Как уже отмечалось выше, соединения VI и VII ведут себя несколько аномально. Так, несмотря на то что зависимость i_{np}^D от $\sqrt{m}$ носит линейный характер, предельный ток первой волны соответствует формальному переносу 0,5—0,6 электрона. В то же время, если бы происходила диссоциация исходных соединений, то на платине должно было происходить восстановление протонов. Однако соответствующая волна отсутствует.

Следует отметить также, что выход водорода по току (Q) для остальных соединений (табл. 2) меньше 100%. Кроме того, для соединений VI и VII отношение предельных токов первой и второй волн равно соответственно 0,83 и 0,78, т. е. образующийся водород и сами исходные соединения расходуются в каких-то иных реакциях, как, например, восстановление нитрогруппы адсорбированным водородом [8, 9].

В табл. 3 приведены результаты корреляций электрохимических параметров от констант заместителей σ_I , σ_R и радикал-стабилизирующего фактора σ' [10—12]. Влияние заместителя на $E_{1/2}^D$ осуществляется с равными вкладами индукционной и резонансной составляющих, как и на $E'_{1/2}$ в работе [1]. Интересно, что природа заместителя оказывает существенное влияние на величину i_{np}^D и соответственно n , причем преимущественно по резонансному механизму ($\approx 70\%$).

В то же время зависимость между величинами i_{np}^D (и n) и соответствующими значениями pK_a [1] для соединений I—VII крайне низка

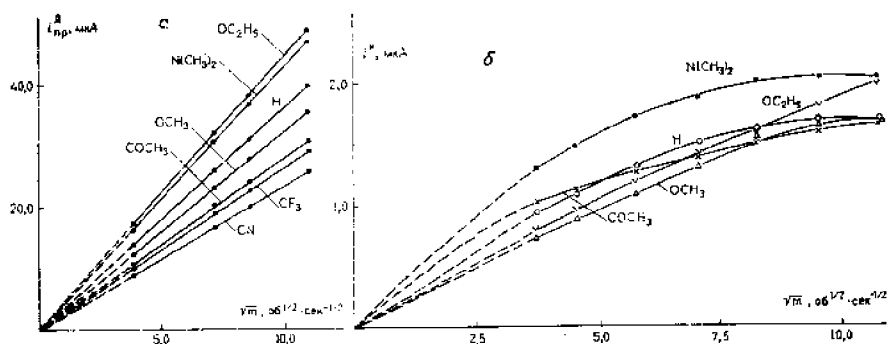


Рис. 2. Зависимость от скорости вращения для 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола: а — предельного тока первой волны восстановления на дисковом электроде, б — предельного тока волны окисления водорода на кольцевом электроде.

$$Y = a\sigma_I + b\sigma_R + c\sigma + d$$
 для 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола

R	S	n	σ_I , %	σ_R , %	σ , %
0,957	0,04	7	57±10	43±10	—
0,992	0,02		28±3	50±4	21±3
0,954	1,61	7	32±9	68±9	—
0,973	1,24		17±5	66±7	17±7
0,943	0,06	7	24±11	76±11	—
0,957	0,05		12±7	72±10	15±9
0,676	0,08	6**	—	—	—
0,983	0,02		3±3	59±4	38±4

точек; σ_I — вклад индукционной составляющей; σ_R — вклад резонансной составляющей.

($r=0,8-0,9$). Действительно, как нами было показано ранее [1], влияние заместителя на константы диссоциации (pK_a) нитробензимидазолов осуществляется преимущественно по индукционному механизму ($\approx 80\%$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все нитробензимидазолы получали по известным методикам [1] и очищали перекристаллизацией и сублимацией в вакууме непосредственно перед использованием.

Ацетонитрил марки ч. очищали по методике [13] также непосредственно перед использованием.

В качестве несущего электролита применяли перхлорат тетра-*n*-бутиламмония (0,1 н.). Электродом сравнения служил насыщенный водный каломельный электрод.

Методика записи вольтамперограмм на вращающемся дисковом электроде с кольцом описана в [14], конструкция последнего — в [15, 16]. Характеристики электрода: $r_1=1,00$, $r_2=1,04$, $r_3=1,07$ мм, $n=3000$ об/мин, коэффициент эффективности $N_{\text{эф}}$, вычисленный по результатам окисления тетраметил-*n*-фенилендиамина — 0,18. Число электронов n , переносимых на дисковом электроде, рассчитывали исходя из предположения, что коэффициенты диффузии деполяризаторов пропорциональны корню квадратному из молекулярной массы. Концентрация соединений в растворе составляла $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Статистическая обработка полярографических данных выполнена по стандартной программе на ЭВМ БЭСМ-6. Процентные вклады эффектов заместителей рассчитывали по программе, составленной по методу, предложенному в работе [17]. Значения параметров σ_I и σ_R взяты из работы [18], σ — из [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопырев В. А., Ларина Л. И., Баумане Л. Х., Шибанова Е. Ф., Гавар Р. А., Пономарева С. М., Вакульская Т. И., Страдынь Я. П. ХГС, 1984, № 9, с. 1246.
2. Лопырев В. А., Ларина Л. И., Рахматулина Т. Н., Шибанова Е. Ф., Вакульская Т. И., Воронков М. Г. ДАН, 1978, т. 242, с. 142.
3. Вакульская Т. И., Ларина Л. И., Нефедова О. Б., Петухов Л. П., Воронков М. Г., Лопырев В. А. ХГС, 1979, № 10, с. 1398.
4. Вакульская Т. И., Ларина Л. И., Нефедова О. Б., Лопырев В. А. ХГС, 1982, № 4, с. 523.
5. Каргин Ю. М., Латыпова В. З., Архипов А. И., Фассахов Р. Х., Енейкина Т. А., Шарнин Г. П. ЖОХ, 1980, т. 50, с. 2582.
6. Некрасов Л. Н. Итоги науки и техники. М.: Электрохимия, 1981, т. 17, с. 148.
7. Майрановский С. Г., Сосонкин И. М., Пономарева Т. К. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 567.
8. Sargent F. P., Gardy E. M. Canad. J. Chem., 1976, vol. 54, p. 275.

9. Булатов Л. В., Никитаев А. Т., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 4, с. 924.
10. Fisher T. H., Meierhoefer A. M. J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 224.
11. Dinclurk S., Jackson R. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, N 8, p. 1127.
12. Leigh W. J., Arnold D. R., Humphreys R. W., Wong P. C. Canad. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 2537.
13. Сосонкин И. М., Домарев А. Н., Каминская Э. Г., Толстиков А. И., Лако-мов Ф. Ф., Каминский А. Я. ЖПХ, 1971, т. 44, с. 950.
14. Сосонкин И. М., Субботин В. А., Федяйнов Н. В. ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 344.
15. Домарев А. Н., Куманцов В. И., Сосонкин И. М. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 459.
16. Трошин Г. Е., Домарев А. Н., Лакомов Ф. Ф., Куманцов В. И., Сосон-кин И. М. Электрохимия, 1980, т. 17, с. 897.
17. Swain C. G., Lupton E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 4328.
18. Ehnerson S., Brownlee R. T. C., Taft R. W. Progr. Phys. Org. Chem. / Ed. R. W. Taft. N. Y.: Acad. Press, 1973, vol. 10, p. 1.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск 664033

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт мономеров,
Тула 300026

Поступило 7 IV 1983
После переработки 7 III 1984

УДК 547.861.3.07:542.954

Н. Н. Кутина, Г. П. Жихарева, О. С. Анисимова, Л. Н. Яхонтов

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИПЕРАЗИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработан метод синтеза дигидрохлорида метилового эфира пиперазин-2-карбоновой кислоты (общий выход 46%) и дигидрохлорида пиперазин-2-карбоновой кислоты (общий выход 36%) из этилендиамина через N,N'-ди(трифторацетил)этилендиамин и метиловый эфир N,N'-ди(трифторацетил)пиперазин-2-карбоновой кислоты. Синтезированы соответствующие N,N'-динитропропроизводные.

Пиперазин-2-карбоновая кислота (I), как и другие 1-азациклоалкан-карбоновые кислоты, представляет значительный интерес для синтеза биологически активных соединений [1].

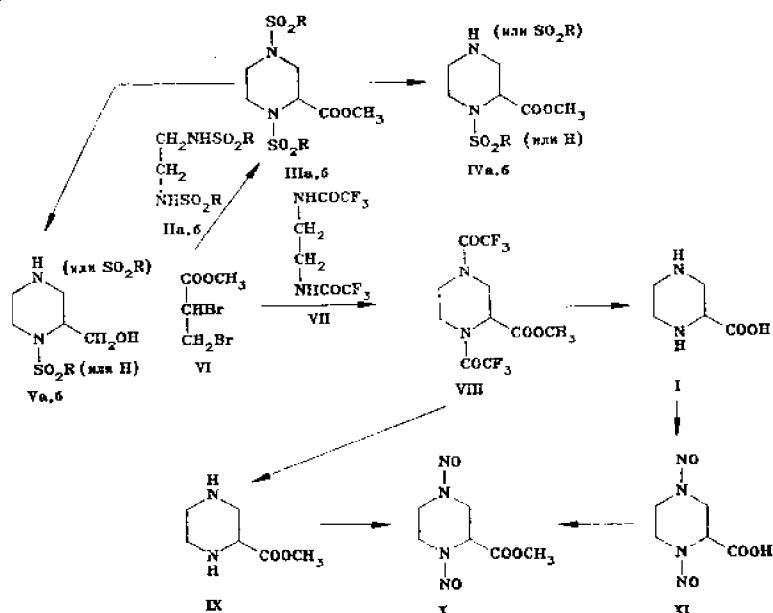
Ранее в литературе были описаны синтезы кислоты I из N,N'-дитозил- [2], дибензил- [3] или ди(бензолсульфо)- [4] этилендиамина и α,β -дибромпропионовых эфиров через соответствующие N,N'-дизамещенные пиперазин-2-карбоновые эфиры с последующими снятием N,N'-защит и гидролизом сложноэфирных групп. Наибольшие трудности встретились при удалении у атомов азота пиперазинового цикла тозил-ных или бензолсульфогрупп: даже длительное нагревание в запаянных трубках с концентрированной соляной кислотой, а также кипячение с укреплённой бромистоводородной кислотой или в ее смеси с уксусной кислотой не приводили к достаточной полной реакции, и общие выходы соединения I, считая на N,N'-дизамещенный этилендиамин, составляли около 20% [3]. Аналогичные результаты были получены и в наших опытах с метиловыми эфирами N,N'-дитозил- (IIIa) и N,N'-ди(бензолсульфо)- (IIIб) пиперазин-2-карбоновых кислот как при кислотном (конц. HCl и HBr), так и при щелочном (NaOH) гидролизе или обработке соединения IIIб нислсес Ренея в диметилформамиде в присутствии едкого натра и соединения IIIa избытком алюмогидрида лития (18 ч в кипящем тетрагидрофуране). В последних двух опытах отщепляется в основном только одна из N-защитных групп и образуются моно-N-замещенные производные пиперазина (IV, V) (положение атома H и группы SO₂R нами твердо не установлено), а алюмогидридом лития сложноэфирная группа полностью восстанавливается до оксиметильной.

Полученные результаты заставили нас отказаться от использования арил- и аралкилсульфозащитных групп и применить в синтезе пиперазин-2-карбоновой кислоты I более легко удаляемую трифторацетильную функцию, широко используемую в пептидном синтезе.

При обработке этилендиамина избытком трифторуксусного ангидрида был получен с выходом 91% не описанный ранее N,N'-ди(трифторацетил)этилендиамин (VII). Общая методика трифторацетилирования аминов путем реакции их с трифторуксусным ангидридом в трифторуксусной кислоте по Вейганду-Гайгеру [5] оказалась малопривлекательной для синтеза соединения VII: в случае этилендиамина при работе по этому методу образовалась смесь соединения VII с трифторацетатом моно-N-(трифторацетил)этилендиамина.

Взаимодействие трифторацетильного производного этилендиамина VII с метиловым эфиром α,β -дибромпропионовой кислоты (VI) проводилось нами в различных условиях: в присутствии едкого натра, едкого кали, гидрида натрия при различных соотношениях реагентов, в различных растворителях, изменялись температура и продолжительность процесса. Наилучшие результаты были получены при использовании гидрида натрия в среде диметилформамида с молярным соотношением

реагентов VII—VI—NaH, 1:1:2 (3 ч, комнатная температура). При использовании вместо гидрида натрия едких щелочей, а также при увеличении количества гидрида натрия в 1,5 раза и при повышении температуры до 70° выходы вещества VIII снижались с 59 до 13—15%.



II—V а R = —C₆H₄—CH₃-p; б R = —CH₂C₆H₅

Снятие трифторацетильных защитных групп с одновременным омылением сложного эфира проходило достаточно гладко при кипячении в течение 1,5 ч вещества VIII с концентрированной соляной кислотой. Более целесообразным оказалось не подвергать соединение VIII дополнительной очистке, а гидролизовать технический продукт. Пиперазин-2-карбоновая кислота I выделяется при этом в виде дигидрохлорида с общим выходом 36%, считая на взятый в реакцию N,N'-ди(трифторацетил)этилендиамин VII. При обработке соединения VIII кипящим метанольным раствором хлористого водорода происходит достаточно гладко снятие только обеих N,N'-трифторацетильных групп, и с выходом 86% образуется дигидрохлорид метилового эфира пиперазин-2-карбоновой кислоты (IX).

Соответствующее N,N'-динитропроизводное метилового эфира пиперазин-2-карбоновой кислоты (X) было синтезировано при обработке дигидрохлорида эфира IX в водной среде нитритом натрия и получено встречным синтезом из дигидрохлорида пиперазин-2-карбоновой кислоты I через N,N'-динитропроизводное XI с последующей этерификацией диазометаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Varian MAT-112, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, с непосредственным вводом образцов в источник. Образец VIII изучен также при введении в масс-спектрометр через хроматограф Varian 1440 — колонка 3% E-30 на Chromosorb W, 80/100, l 2 м, d 1 мм, скорость He — 20 мл/мин, t_{век} 250°, t_{хол} 140—250°, v = 20°/мин, t_{сен} 260°.

N,N'-Ди(бензилсульфо)этилендиамин (IIб). К смеси 5,3 г (88,3 ммоль) этилендиамина и 70 мл 10% раствора едкого натра при перемешивании добавляют по каплям 35 г (183 ммоль) бензилсульфохлорида в 100 мл диоксана так, чтобы температура в реакционной массе не превышала 15°. После выдерживания смеси в течение ночи выделившиеся кристаллы отфильтровывают и промывают водой (3×50 мл). Получают 20 г (62%) вещества IIб в виде белых кристаллов с т. пл. 207—208° (из ацетонитрила).

Вещество плохо растворимо в обычных органических растворителях и в воде. Найдено: С 52,4; Н 5,3; N 7,9; S 17,2%. $C_{16}H_{20}N_2O_4S_2$. Вычислено: С 52,2; Н 5,5; N 7,6; S 17,4%.

Метиловый эфир N,N'-ди(бензилсульфо)пиперазин-2-карбоновой кислоты (IIIб). К смеси 13,68 г (37,1 ммоль) N,N'-ди(бензилсульфо)этилендиамин IIб, 4,2 г (100 ммоль) измельченной гидроокиси натрия и 50 мл сухого диметилформамида прибавляют по каплям в течение 0,5 ч 5 мл метилового эфира α,β -дибромпропионовой кислоты VI в 10 мл сухого диметилформамида. Смесь нагревают 3 ч при 80° и после охлаждения разбавляют 200 мл хлороформа. Выпавший осадок бромистого натрия отфильтровывают, промывают хлороформом. Объединенный фильтрат упаривают, остаток делят на хроматографической колонке с силикагелем (150 г), элюируют 700 мл хлороформа. Хлороформный раствор упаривают, получают 5 г (30%) белых кристаллов эфира IIIб, т. пл. 168—169° (из метанола). Вещество хорошо растворимо в ДМФА, плохо — в спиртах, хлороформе, не растворимо в эфире, бензоле, воде. Масс-спектр, m/z (%): 452 (<1) M^+ , 393 (6) $[M-COOCH_3]^+$, 329 (26) $[M-COOCH_3-SO_2]^+$, 297 (28) $[M-SO_2CH_2C_6H_5]^+$, 266 (4) $[M-SO_2CH_2C_6H_5-OCH_3]^+$, 233 (31) $[M-SO_2CH_2C_6H_5-SO_2]^+$, 174 (14) $[M-SO_2CH_2C_6H_5-COOCH_3-SO_2]^+$, 91 (100) $[CH_2C_6H_5]^+$. Найдено: С 53,2; Н 5,4; N 6,3; S 13,9%. $C_{20}H_{24}N_2O_6S_2$. Вычислено: С 53,1; Н 5,4; N 6,2; S 14,2%.

N,N'-Ди(трифторацетил)этилендиамин (VII). К 168 г (800 ммоль) трифторуксусного ангидрида, охлажденного до -5°, медленно прибавляют по каплям 19,2 г (319 ммоль) этилендиамина так, чтобы температура смеси не поднималась выше 5°. К концу прибавления масса загустевает и трудно перемешивается, поэтому прибавляют 150 мл бензола, перемешивают при температуре не выше 5° 1,5 ч и оставляют на 12 ч при той же температуре без перемешивания. Затем реакционную массу упаривают досуха, остаток промывают бензолом. Получают 72 г (91%) диамид VII с т. пл. 202—203°, который без очистки может быть использован в дальнейшем синтезе. Очищенный перекристаллизацией из изопропанола N,N'-ди(трифторацетил)этилендиамин VII в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 203—204°. Хорошо растворим в ацетоне, метаноле, этаноле, этилацетате, не растворим в эфире, хлороформе, бензоле, воде. Найдено: С 28,6; Н 3,0; N 11,1%. $C_6H_6F_6N_2O_2$. Вычислено: С 28,6; Н 2,4; N 11,1%.

Метиловый эфир N,N'-ди(трифторацетил)пиперазин-2-карбоновой кислоты (VIII). К раствору 20 г (79,3 ммоль), N,N'-ди(трифторацетил)этилендиамина VII в 120 мл сухого диметилформамида небольшими порциями прибавляют 4,7 г (196 ммоль) гидроксида натрия. Реакционную массу охлаждают до 5° и в течение 40 мин добавляют по каплям 22 г (89,4 ммоль) метилового эфира α,β -дибромпропионовой кислоты VI, после чего перемешивают 3 ч при комнатной температуре и разбавляют 300 мл бензола. Выделившийся в осадок бромистый натрий отфильтровывают и промывают бензолом. Объединенные фильтраты упаривают, отгоняют остатки диметилформамида при 1—2 мм рт. ст., прибавляют 200 мл бензола. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают бензолом (3×50 мл). Получают 9 г вещества VIII. Бензольный раствор, содержащий вещество VIII, упаривают, остаток (22,4 г) растворяют в 50 мл бензола и пропускают через 200 г силикагеля, силикагель промывают 2000 мл бензола. Объединенные бензольные растворы упаривают, остаток перетирают с гептаном. Получают 7,6 г эфира VIII (59% на вступивший и 29% на взятый в реакцию диамид VII) в виде белых кристаллов с т. пл. 41—43° (т. кип. 122—125° при 2—3 мм рт. ст.). Вещество хорошо растворимо в большинстве обычных органических растворителей, хуже — в гептане и гексане, не растворимо в воде. Масс-спектр, m/z (%): 336 (12) M^+ , 304 (2) $[M-CH_3OH]^+$, 277 (100) $[M-COOCH_3]^+$, 239 (10) $[M-COCF_3]^+$, 180 (39) $[M-COCF_3-COOCH_3]^+$, 152 (25) $[M-COCF_3-COOCH_3-CH_2N]^+$, 142 (8) $[M-2COCF_3]^+$, 139 (11) $[M-COCF_3-COOCH_3-C_2H_5N]^+$, 83 (9) $[M-2COCF_3-COOCH_3]^+$, 69 (36) $COCF_3^+$, 56 (48) $C_3H_6^+$, 55 (20) $C_3H_5N^+$. Найдено: С 36,1; Н 3,1; N 8,3%. $C_{10}H_{10}F_6N_2O_4$. Вычислено: С 35,7; Н 3,0; N 8,3%.

Пиперазин-2-карбоновая кислота (I), дигидрохлорид. А. Раствор 5,45 г (16,2 ммоль) метилового эфира VIII в 40 мл концентрированной соляной кислоты кипятят 1,5 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают изопропанолом. Получают 2,8 г (85%) дигидрохлорида I в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 264—265° (разл. из 90% изопропанола), хорошо растворимого в воде, плохо в спиртах, не растворимого в других обычных органических растворителях. Масс-спектр, m/z (%): 130 (15) M^+ , 101 (8) $[M-NHCH_2]^+$, 88 (40) $[M-C_2H_4N]^+$, 85 (63) $[M-COOH]^+$, 57 (52) $C_3H_7N^+$, 56 (77) $C_3H_6N^+$, 44 (100) CO_2^+ . Найдено: С 29,2; Н 6,1; N 14,0%. $C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Вычислено: С 29,6; Н 6,0; N 14,0%.

Б. Смесь 22,4 г технического метилового эфира VIII, полученного, как описано выше, из 20 г (79,3 ммоль) N,N'-ди(трифторацетил)этилендиамина и 22 г (89,4 ммоль) метилового эфира α,β -дибромпропионовой кислоты, и 50 мл конц. HCl кипятят 1,5 ч. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывают и промывают изопропанолом. Получают 5,83 г (36% на взятый в реакцию диамид VIII) соединения I, полностью идентичного полученному по способу А.

N,N'-Динитрозопиперазин-2-карбоновая кислота (XI). К раствору 3 г (14 ммоль) дигидрохлорида пиперазин-2-карбоновой кислоты I в 30 мл воды добавляют по каплям при 20° раствор 2,3 г (33 ммоль) нитрита натрия в 10 мл воды. Реакционную массу нагревают 1,5 ч при 40–50° и оставляют на 12 ч при 20°. Раствор упаривают в вакууме досуха, остаток воды удаляют азеотропной отгонкой с бензолом и далее в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Вещество извлекают сухим эфиром в экстракторе. Эфир упаривают, получают 1,9 г (69%) светло-желтых кристаллов динитрозокислоты XI с т. пл. 121° (разл. из эфира). Вещество хорошо растворимо в спиртах, воде, этилацетате, ацетоне, хуже — в эфире, не растворимо в бензоле. R_f 0,66 (на Silufol UV-254, подвижная фаза — метанол), в тех же условиях для кислоты I R_f равен нулю. Масс-спектр, m/z (%): 188 (<1) M^+ , 158 (8) $[M-NO]^+$, 128 (21) $[M-2NO]^+$, 84 (11) $[M-2NO-CO_2]^+$, 83 (47) $[M-2NO-COOH]^+$, 56 (53) $C_3H_6N^+$, 42 (100) $C_2H_4N^+$. Найдено: С 32,0; Н 4,5; N 30,1%. $C_6H_8N_4O_4$. Вычислено: С 31,9; Н 4,3; N 29,8%.

Метилловый эфир пиперазин-2-карбоновой кислоты (IX), дигидрохлорид. Кипятят 7,6 г (22,6 ммоль) метилового эфира N,N'-ди(трифторацетил)пиперазин-2-карбоновой кислоты в 40 мл метанольного раствора хлористого водорода в течение 1,5 ч. Вещество растворяется, затем выпадает осадок. После охлаждения выделившийся осадок отфильтровывают, промывают сухим ацетоном. Получают 4,2 г (86%) бесцветных кристаллов эфира IX с т. пл. 226–228° (разл.). Вещество хорошо растворимо в воде, плохо в спиртах, не растворимо в других обычных органических растворителях. Масс-спектр, m/z (%): 144 (16) M^+ , 115 (4) $[M-CH_2NH]^+$, 102 (6) $[M-C_2H_4N]^+$, 85 (100) $[M-COOCH_3]^+$, 56 (42) $C_3H_6N^+$, 42 (17) $C_2H_4N^+$. Найдено: С 32,9; Н 6,9; Cl 32,7; N 12,6%. $C_6H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Вычислено: С 33,2; Н 6,5; Cl 32,7; N 12,9%.

Метилловый эфир N,N'-динитрозопиперазин-2-карбоновой кислоты (X). А. К раствору 6,5 г (29,0 ммоль) дигидрохлорида метилового эфира пиперазин-2-карбоновой кислоты IX в 110 мл воды при температуре 5° в течение 1,5 ч добавляют по каплям раствор 4,55 г (66 ммоль) нитрита натрия в 25 мл воды; pH раствора к концу реакции изменяется от 1 до 4. Реакционную массу оставляют при 20° на 12 ч, экстрагируют эфиром (6×50 мл). Экстракт сушат сульфатом магния и пропускают через колонку с силикагелем. Получают 4,8 г (79%) светло-желтых кристаллов динитрозоэфира X. Вещество хорошо растворимо в воде, спиртах, бензоле, хлороформе, эфире. Масс-спектр, m/z (%): 202 (5) M^+ , 172 (97) $[M-NO]^+$, 171 (12) $[M-OCH_3]^+$, 143 (22) $[M-COOCH_3]^+$, 142 (69) $[M-2NO]^+$, 113 (75) $[M-NO-COOCH_3]^+$, 83 (69) $[M-2NO-COOCH_3]^+$, 56 (97) $C_3H_6N^+$, 42 (100) $C_2H_4N^+$. Найдено: С 35,7; Н 5,1; N 27,5%. $C_6H_{10}N_4O_4$. Вычислено: С 35,6; Н 5,0; N 27,7%.

Б. К 4,1 г (21,8 ммоль) N,N'-динитрозопиперазин-2-карбоновой кислоты (XI) добавляют 500 мл сухого эфира и при охлаждении до 5° прибавляют порциями раствор 2,8 г (66 ммоль) диазометана в 200 мл эфира. В процессе реакции кислота XI постепенно растворяется. Через 3 ч избыток диазометана разлагают 5 каплями уксусной кислоты, эфирный раствор промывают бикарбонатом натрия, сушат сульфатом магния и упаривают. Получают 4,2 г (96%) X, идентичного образцу, синтезированному по А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мастафанова Л. И., Турчин К. Ф., Евстратова М. И., Шейнкер Ю. Н., Яхонтов Л. Н. ХТС, 1985, № 3, с. 367.
2. Bach F. L., Kushner S., Williams J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6049.
3. Jucker E., Rissi E. Helv. Chim. Acta, 1962, Bd 45, s. 2383.
4. Chun-Chao Tsai, I-Sheng Kao. Yao Hsueh Pao, 1965, vol. 12, p. 11; С. А., 1966, vol. 63, p. 8361.
5. Weigand F., Geiger R. Chem. Ber., 1956, Bd 89, S. 647.

УДК 547.853.5'859:541.942'958.07

А. И. Кузнецов, В. А. Космаков, Б. В. Унковский

ГЕТЕРОАДАМАНТАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

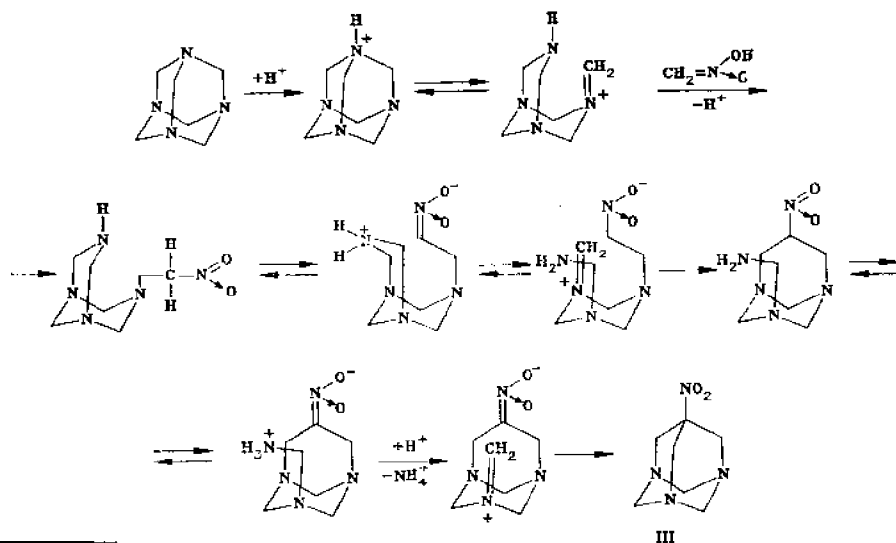
4*. СИНТЕЗ 1,3,5-ТРИАЗААДАМАНТАНА

Восстановлением 7-нитро-1,3,5-триазаадамантана гидразингидратом в присутствии никеля Ренея получены 7-гидроксиламино- и 7-амино-1,3,5-триазаадамантан, из которого заместительным дезаминированием синтезированы 7-хлор-, 7-бром- и 7-тиоцианато-1,3,5-триазаадамантаны. Десульфуризацией 7-тиоцианато-1,3,5-триазаадамантана в присутствии скелетного никеля получен 1,3,5-триазаадамантан.

1,3,5-Триазаадамантан (I) впервые был синтезирован сложным многостадийным способом с выходом 11% тридцать лет назад [2]. Позднее он был получен восстановлением 7-бром-1,3,5-триазаадамантана (II) цинком в щелочной среде [3]. Этот гетероаналог адамантана представляет не только значительный теоретический [4], но и определенный практический интерес, так как некоторые его производные обладают противовирусной активностью [5]. В связи с этим было необходимо разработать более простые и удобные способы синтеза триазаадамантана I.

В настоящей работе представлены результаты исследования новых способов получения триазаадамантана I из его ставших в последнее время легкодоступными функциональных производных.

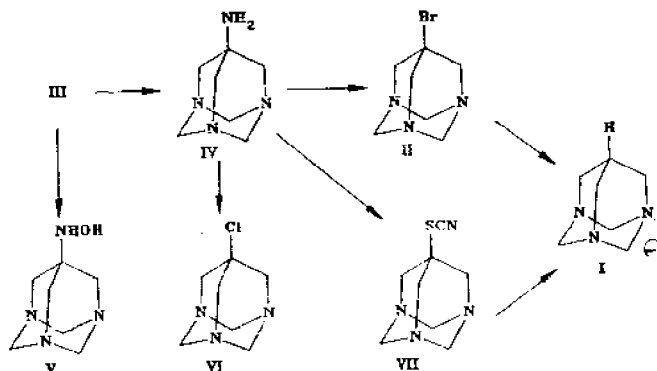
В качестве исходного соединения для синтеза триазаадамантана I мы использовали 7-нитро-1,3,5-триазаадамантан (III), впервые полученный конденсацией нитрометана с параформом и ацетатом аммония [6], а позднее конденсацией нитрометана с гексаметилентетрамином в присутствии уксусной кислоты [7—9]. Этот процесс является своеобразной модификацией реакции Манниха, в которой C—H-кислотной компонентой является нитрометан, а в качестве аммонийной компоненты и одновременно источника метиленовых групп выступает гексаметилентетрамин. На основании данных о механизме реакции Манниха [10] мы предполагаем, что процесс образования нитропроизводного III может проходить по схеме



* Сообщение 3 см. [1].

Ранее нитроадамантан III восстанавливали в 7-амино-1,3,5-триазаадамантан (IV) различными способами [3, 6—9]. Мы показали, что в качестве восстановителя значительно удобнее и лучше использовать гидразингидрат, позволяющий легко осуществить эту реакцию в присутствии никелевого катализатора при температуре 50° и атмосферном давлении. Понижение температуры с 50° до 10° и уменьшение количества гидразингидрата на 20% приводит к получению 7-гидроксиламино-1,3,5-триазаадамантана (V) с выходом 67%, который ранее получали другим методом [11] с выходом 43%.

Изучая ранее реакцию заместительного дезаминирования амина IV в различных условиях, мы обнаружили [12], что при его взаимодействии с нитритом натрия и концентрированными соляной и бромистоводородной кислотами через соответствующее диазосоединение в результате замещения диазогруппы образуется 7-хлор-1,3,5-триазаадамантан (VI) с выходом 49% и бромид II с выходом 52%.



Аналогичным путем при реакции амина IV с нитритом натрия, тиоцианатом калия и серной кислотой был получен неизвестный ранее 7-тиоцианато-1,3,5-триазаадамантан (VII). При нагревании последнего с никселем Реня легко происходит десульфуризация с замещением тиоцианатной группы на атом водорода и с выходом 42% образуется триазаадамантан I.

Нами показано [13], что при восстановлении бромида II использование в качестве восстанавливающего агента гидразингидрата в присутствии никеля Реня позволяет получить триазаадамантан I с количественным выходом, тогда как в случае известного метода [3] его выходы не превышали 31%.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектре амина IV присутствует характеристическая полоса поглощения валентных колебаний аминогруппы при 3250 см⁻¹. Наличие связей —NH и —OH в гидросиламине V подтверждают широкие полосы поглощения валентных колебаний при 3130 и 3210 см⁻¹. Валентные колебания тиоцианатной группы в соединении VII проявляются в области 2170 см⁻¹.

Производные триазаадамантана I имеют достаточно простой и характерный для триазаадамантановой структуры спектр ПМР. Сигнал резонансного поглощения шести протонов трех метиленовых групп N—CH₂—C проявляется в спектре в виде синглета в области 3,10—3,80 м. д. Сигналы шести протонов трех аминальных метиленовых групп N—CH₂—N образуют систему АВ с центром в области 4,22—4,46 м. д. (J=12 Гц). Имсущиеся на синглете и дублете системы АВ, находящиеся в более сильном поле, расщепления указывают на дальнейшее взаимодействие между соответствующими им протонами. Этот дублетный сигнал может быть отнесен к протонам, расположенным аксиально по отношению к триазаадамантановому кольцу, так как только они находятся в W-образной конформации по отношению к протонам групп N—CH₂—C.

Дублет системы АВ, находящийся в более слабом поле, соответствует протонам, занимающим по отношению к триазаадамантовому кольцу экваториальное положение.

В спектре триазаадамантана I и амина IV, кроме того, имеются синглетные сигналы в области 1,29 и 1,40 м.д., относящиеся к протону C₍₇₎ и протонам аминогруппы соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 (в вазелиновом масле и таблетках KBr), спектры ПМР — на приборе 4H-100 Jeol (в CHCl₃), внутренний стандарт — ТМС.

7-Амино-1,3,5-триазаадамантан (IV). К смеси 100 г (540 ммоль) нитропроизводного III, полученного по [9], 140 мл воды, 10 мл изопропилового спирта и 8 г свежеприготовленного никеля Ренея при перемешивании в течение 2 ч прибавляют по каплям 60 мл гидразингидрата, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40—50°. Через 2 ч добавляют еще 2 г катализатора и перемешивание продолжают в течение 2 ч. Никель отфильтровывают. Фильтрат упаривают досуха. Остаток перекристаллизовывают из толуола. Получают 75,2 г (90,3%) амина IV, т. пл. 295—297° (возг.). По данным [3], т. пл. 303—305°. ИК спектр: 3250 см⁻¹ (NH₂). Спектр ПМР (CHCl₃): 1,40 (2H, с, C—NH₂); 3,16 (6H, с, N—CH₂—C); 4,03 и 4,41 м.д. (6H, 2д, N—CH₂—N, J_{AB}=12 Гц). Найдено: С 54,8; Н 9,2; N 36,0%; М 154. С₇H₁₄N₄. Вычислено: С 54,5; Н 9,2; N 36,3%; М 154.

7-Гидроксиламино-1,3,5-триазаадамантан (V). Смесь 2 г (11 ммоль) нитропроизводного III, 20 мл воды и 0,2 г никеля Ренея охлаждают до 10° и при перемешивании добавляют 1 мл гидразингидрата. Перемешивание продолжают в течение 2 ч. Никель отфильтровывают. Фильтрат упаривают и экстрагируют 2 мл холодной воды. Остаток после упаривания воды отмывают от амина IV 10 мл горячего ацетона и получают 1,13 г (67%) практически чистого гидроксилamina V, т. пл. 228—229°. По данным [11], т. пл. 228°. ИК спектр (в таблетке KBr): 3130 (NH); 3210 см⁻¹ (OH). Найдено: С 49,6; Н 8,2; N 32,5%; М 170. С₇H₁₄N₄O. Вычислено: С 49,4; Н 8,3; N 32,9%; М 170.

После отгонки ацетона получают 0,48 г (31,2%) амина IV, полностью идентичного по данным ИК спектра, ПМР спектра и данным элементного анализа амину IV, полученному в предыдущем опыте.

7-Бром-1,3,5-триазаадамантан (II). К смеси 19,2 г (125 ммоль) амина IV и 80 мл концентрированной бромистоводородной кислоты, охлажденной до 0—5°, при интенсивном перемешивании прибавляют в течение 30 мин раствор 9,6 г (139 ммоль) нитрита натрия в 60 мл воды и продолжают перемешивание без охлаждения 30 мин. Смесь нейтрализуют 40% раствором NaOH и экстрагируют хлороформом (5×50 мл). Хлороформ отгоняют, остаток перекристаллизовывают из толуола. Получают 14,4 г (52,9%) бромид II, т. пл. 217,5—218,5°. По данным [3], т. пл. 217—218°. Спектр ПМР (CHCl₃): 3,78 (6H, с, N—CH₂—C); 4,27 и 4,51 м.д. (6H, 2д, N—CH₂—N, J_{AB}=12 Гц). Найдено: С 38,6; Н 5,5; Br 36,3%; М 218. С₇H₁₂BrN₃. Вычислено: С 38,5; Н 5,6; Br 36,6%; М 218.

7-Хлор-1,3,5-триазаадамантан (VI). Аналогично предыдущей методике из смеси 19,2 г (125 ммоль) амина IV, 80 мл конц. HCl в раствора 9,6 г (139 ммоль) нитрита натрия в 60 мл воды при 0—5° получают 10,76 г (49,7%) хлорида VI, т. пл. 224—226°. По данным [3], т. пл. 224—225°. Спектр ПМР (CHCl₃): 3,55 (6H, с, N—CH₂—C); 4,12 и 4,40 м.д. (6H, 2д, N—CH₂—N, J_{AB}=12 Гц). Найдено: С 48,8; Н 7,1; Cl 20,1%; М 173. С₇H₁₂ClN₃. Вычислено: С 48,4; Н 7,0; Cl 20,4%; М 173.

7-Тиоцианато-1,3,5-триазаадамантан (VII). К смеси 7,7 г (50 ммоль) амина IV, 150 мл 12% серной кислоты и 15,8 г (160 ммоль) тиоцианата калия, охлажденной до 0—3°, при перемешивании в течение 20 мин прибавляют раствор 4,2 г (60 ммоль) нитрита натрия в 75 мл воды. После перемешивания в течение 15 мин смесь нейтрализуют 40% раствором NaOH и экстрагируют хлороформом (5×50 мл), хлороформ отгоняют, остаток перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Получают 4,15 г (42,2%) тиоцианата VII, т. пл. 160—161°. ИК спектр: 2170 см⁻¹ (SCN). Спектр ПМР (CHCl₃): 3,71 (6H, с, N—CH₂—C); 4,26 и 4,53 м.д. (6H, 2д, N—CH₂—N, J_{AB}=12 Гц).

Найдено: С 49,0; Н 6,2; N 28,2; S 16,5%; М 196. $C_3H_{12}N_4S$. Вычислено: С 49,0; Н 6,2; N 28,5; S 16,3%; М 196.

1,3,5-Триазаадамantan (I). А. Смесь 3,76 г (17,2 ммоль) бромиды II, 1 г NaOH, 0,6 г никеля Реня и 40 мл этилового спирта нагревают до кипения и при перемешивании по каплям добавляют 2 мл гидразингидрата. Через 3,5 ч никель отфильтровывают, спирт отгоняют, остаток экстрагируют горячим бензолом (3×50 мл), бензол отгоняют, а кристаллический осадок очищают возгонкой в вакууме. Получают 2,28 г (95%) 1,3,5-триазаадаманта, т. пл. 256—257°. По данным [3], т. пл. 256—258°. Спектр ПМР ($CHCl_3$): 1,29 (2H, с, C—H); 3,59 (6H, с, N—CH₂—C); 4,36 и 4,56 м.д. (6H, 2д, N—CH₂—N, J_{AB} = 12 Гц). Найдено: С 60,5; Н 9,6; N 29,8%; М 139. $C_7H_{13}N_3$. Вычислено: С 60,4; Н 9,4; N 30,2%; М 139.

Б. К кипящему раствору 2 г (10 ммоль) тиоцианата VII в 30 мл изопропилового спирта при интенсивном перемешивании с интервалом 15 мин 4 раза прибавляют по 2 г свежеприготовленного никеля Реня. Перемешивание продолжают еще 30 мин. Никель отфильтровывают, изопропиловый спирт отгоняют, остаток перекристаллизуют из толуола. Получают 0,88 г (60,3%) соединения, полностью идентичного по температуре плавления, данным ПМР спектра и элементного анализа полученному по способу А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов А. И., Бойко И. П., Соколова Т. Д., Басаргин Е. Б., Унковский Б. В. ХГС, 1985, № 5, с. 661.
2. Lukeš R., Syhota K. Chem. Listy, 1952, vol. 46, p. 731.
3. Galik V., Safar M., Kafka Z., Landa S. Coll., 1975, vol. 40, p. 442.
4. Sasaki T. Adv. Heterocycl. Chem., 1982, vol. 30, p. 80.
5. Обросова-Серова Н. П., Пушкарская Н. Л., Лавров С. В., Кузнецов А. И. Вopr. вирусол., 1976, № 6, с. 689.
6. Gabel N. W. Pat. 3 301 854 (US); С. А., 1967, vol. 67, 21936h.
7. Кузнецов А. И., Бурделев О. Т., Унковский Б. В. Тр. Юбилейной конф., посвященной 70-летию МИТХТ им. М. В. Ломоносова. М., 1970, с. 163.
8. Galik V., Landa S. Pat. 163 520 (CSSR); С. А., 1977, vol. 86, 55494v.
9. Wiezer H. Pat. 2 831 632 (BRD); С. А., 1980, vol. 93, 8219.
10. Tramontini M. Synthesis, 1973, vol. 12, p. 705.
11. Safar M., Galik V., Kafka Z., Landa S. Coll., 1975, vol. 40, p. 2179.
12. Кузнецов А. И., Филенко Н. И., Унковский Б. В. А. с. 614 109 (СССР); опубл. в Б. И., 1978, № 25, с. 102.
13. Кузнецов А. И., Космаков В. А., Владимирова И. А., Унковский Б. В. А. с. 1 105 492 (СССР); опубл. в Б. И., 1984, № 28.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 119435

Поступило 2 VII 1984

УДК 547.796.1:542.943.7

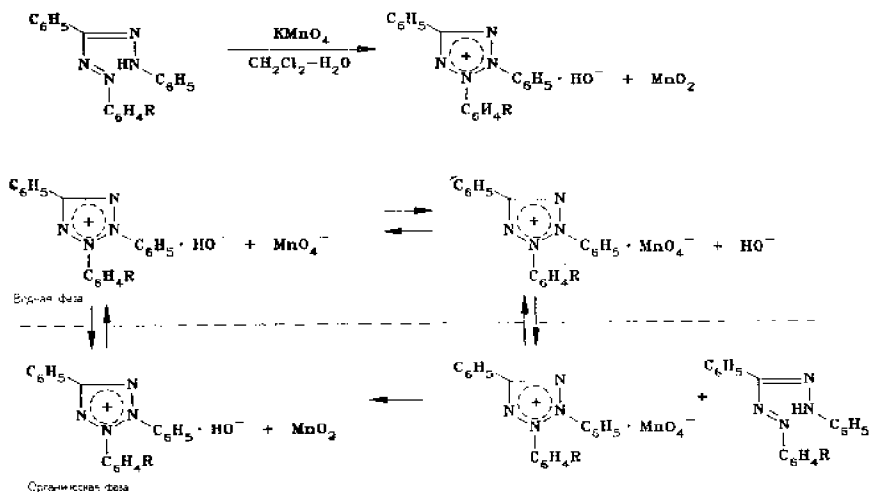
Т. Ф. Осипова, Г. И. Колдобский, В. А. Островский, Ю. Е. Мызников

ТЕТРАЗОЛЫ

20*. СОЛИ ТЕТРАЗОЛИЯ В МЕЖФАЗНОМ КАТАЛИЗЕ

Окисление замещенных триарилформазанов перманганатом калия в двухфазной системе органический растворитель—вода в присутствии каталитических количеств тетрабутиламмонийбромида приводит к соответствующим солям тетразолиев, которые являются катализаторами межфазного переноса в реакциях окисления, алкилирования и образования сложных эфиров. На основании данных по коэффициентам распределения сделан вывод о меньшей каталитической активности хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия по сравнению с бромидом 2,5-дифенил-3-(*m*-нитрофенил)тетразолия.

Значительный интерес к солям тетразолиев в последние годы связан с применением этих соединений в медицине [2, 3] и в составах новых бессеребряных фотоматериалов [4]. Основным способом получения солей тетразолия является окисление формазанов. В многочисленных вариантах этого метода для окисления формазанов применяют алкилнитриты [5], тетраацетат свинца [6], азотнокислое серебро [7], бром [8] и другие реагенты [9]. Тем не менее из-за неудовлетворительной воспроизводимости результатов окисления трудно отдать предпочтение какому-либо из указанных окислителей. В этой связи представляло интерес исследовать окисление формазанов в условиях межфазного катализа. Для этих целей были выбраны замещенные триарилформазаны, окисление которых проводили при 25° перманганатом калия в двухфазной системе органический растворитель—вода в присутствии тетрабутиламмонийбромида. В этих условиях окисление формазанов происходит с большой скоростью и завершается через 15—20 мин после смешения реагентов.



В дальнейшем было установлено, что окисление триарилформазанов в двухфазной системе органический растворитель—вода происходит и в отсутствие катализатора межфазного переноса — тетрабутиламмо-

* Сообщение 19 см. [1].

нийбромид, причем выходы солей тетразолиев не изменяются. Окисление в этом случае, очевидно, протекает следующим образом. Первоначально, в результате реакции, происходящей на границе раздела фаз, образуется небольшое количество соли тетразолия, которая в дальнейшем выполняет роль катализатора межфазного переноса (см. схему на с. 841).

В пользу этого предположения свидетельствуют следующие факты. При длительном перемешивании (6—8 ч) суспензии формазана в водном растворе перманганата калия никакой реакции не происходит. Однако при добавлении к реакционной смеси хлористого метилена, хлороформа или другого органического растворителя, не смешивающегося с водой, но в котором растворяется формазан, окисление формазана завершается в течение 15—20 мин. Еще одним важным доказательством способности солей тетразолиев служить переносчиками неорганических ионов из водной среды в органический растворитель является образование так называемого малинового раствора хлористого метилена. При добавлении хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия к двухфазной системе хлористый метилен—водный раствор перманганата калия бесцветный до этого хлористый метилен окрашивается в малиновый цвет, что связано с переносом перманганат-аниона из водной фазы в органическую. Полученный таким образом раствор перманганата 2,3,5-трифенилтетразолия в хлористом метилене может быть использован как эффективный реагент для окисления различных органических субстратов. Так, например, при окислении бензилового спирта перманганатом калия при 25° в системе хлористый метилен—вода в присутствии каталитических количеств хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия бензальдегид образуется с выходом 93% через 1 ч после смешения реагентов.

Следует также отметить, что каталитическое действие солей триарилтетразолиев проявляется и в других межфазных реакциях. Так, например, между 5-фенилтетразолом и йодистым метилом в системе хлористый метилен—1% водный раствор гидроокиси натрия при 25° никакой реакции не наблюдается. В то же время при введении в реакционную смесь каталитических количеств хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия изомерные 1-метил- и 2-метил-5-фенилтетразолы образуются с выходом 50% через 3 ч после добавления катализатора. Однако в тех же условиях образование этилбензоата из бензойной кислоты и бромистого этила происходит со значительно меньшей скоростью. По данным ТСХ, при комнатной температуре реакция завершается лишь через 4 сут. Таким образом, очевидно, что соли тетразолия могут быть использованы в качестве катализаторов реакций, протекающих в межфазных условиях. Однако для более широкой оценки каталитической активности солей тетразолиев необходима дополнительная информация о поведении этих соединений в системах органический растворитель—вода.

Известно [10], что эффективность катализатора межфазного переноса в первом приближении можно оценить по значению его коэффициента распределения между органической и водной фазами. В то же время следует иметь в виду, что коэффициент распределения является косвенным показателем эффективности катализатора в той или иной реакции. При более строгом подходе необходимо рассматривать коэффициент распределения ионной пары Q^+Ni^- , где Q^+ — четвертичный катион катализатора, Ni^- — анионный субстрат. В настоящей работе оценка эффективности солей тетразолиев как катализаторов межфазного переноса была выполнена на примере хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия (I) и бромида 2,5-дифенил-3-(*m*-нитрофенил)тетразолия (II). Для соединения I были определены коэффициенты распределения в системах хлористый метилен—вода и хлороформ—вода, для соединения II — в системе хлористый метилен—вода. Концентрацию солей тетразолиев в воде определяли методом УФ-спектрофотометрии.

**Коэффициенты распределения солей тетразолия в системе
органический растворитель—вода, 25°**

Органический растворитель	$c_{\text{общ}} \cdot 10^3$ моль/л	$c_o \cdot 10^3$ моль/л	$c_w \cdot 10^3$ моль/л	$K_p \cdot 10^3$
Хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия				
Хлористый метилен	1,037	0,018	1,022	1,50
	1,655	0,031	1,624	1,90
	1,896	0,037	1,859	1,96
	2,980	0,073	2,907	2,51
	8,607	0,415	8,192	5,10
	12,22	0,600	11,620	5,16
Хлороформ	1,850	0,049	1,801	2,72
	2,212	0,062	2,150	2,88
	3,209	0,101	3,108	3,25
	3,780	0,129	3,651	3,53
	5,743	0,240	5,503	4,36
	8,001	0,401	7,600	5,28
Бромид 2,5-дифенил-3-(<i>m</i>-нитрофенил)тетразолия				
Хлористый метилен	1,186	0,073	1,113	6,9
	3,479	0,459	3,020	15,3
	6,328	1,237	5,091	24,4
	6,690	1,358	5,332	25,5
	8,709	2,071	6,638	31,3
	9,811	2,501	7,310	34,2

В электронных спектрах хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия и бромида 2,5-дифенил-3-(*m*-нитрофенил)тетразолия в воде имеются четко выраженные максимумы поглощения при 247 ($\epsilon=25\,600$) и 249 ($\epsilon=31\,100$) соответственно. Это позволяет с высокой степенью точности определять концентрации исследуемых соединений. Полученные данные приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, коэффициенты распределения $K_p = c_o/c_w$ (где c_o — концентрация всех форм соли в органическом растворителе, c_w — концентрация всех форм соли в воде) исследованных солей тетразолиев существенно зависят от общей концентрации соли в системе ($c_{\text{общ}}$), причем между $\lg K_p$ и $\lg c_{\text{общ}}$ наблюдается линейная зависимость. Соответствующие уравнения линий регрессии имеют вид:

$$\lg K_p = (0,54 \pm 0,03) \lg c_{\text{общ}} - (0,23 \pm 0,08) \quad (1)$$

$$(r=0,99, \quad n=6, \quad s=0,03),$$

$$\lg K_p = (0,45 \pm 0,03) \lg c_{\text{общ}} - (0,34 \pm 0,08) \quad (2)$$

$$(r=0,99, \quad n=6, \quad s=0,02),$$

$$\lg K_p = (0,76 \pm 0,01) \lg c_{\text{общ}} + (1,06 \pm 0,01) \quad (3)$$

$$(r=0,99, \quad n=6, \quad s=0,01).$$

В общем виде такие зависимости характерны для солей, диссоциирующих как в водной, так и в органических фазах, однако для органических растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью диссоциацией соли в органической фазе можно пренебречь. В этом случае из зависимости $\sqrt{c_o/c_w}$ от K_p можно оценить константу диссоциации соли в воде [11]. Действительно, между $\sqrt{c_o/c_w}$ и K_p наблюдается линейная зависимость, однако при концентрации соли в органической фазе $\sim 10^{-3}$ моль/л и менее (табл. 1) наблюдаются значительные отклонения от линейности. Это связано с тем, что при низких концентрациях диссоциацией соли в органической фазе пренебречь нельзя. По этой при-

чине такие данные в расчетах не учитывались. Соответствующие уравнения линий регрессии имеют вид:

$$\sqrt{c_o/c_b} = (-30,96 \pm 5,80) K_p + (3,87 \pm 0,21) \quad (4)$$

$$(r=0,95, n=5, s=0,19),$$

$$\sqrt{c_o/c_b} = (-36,90 \pm 5,81) K_p + (4,50 \pm 0,23) \quad (5)$$

$$(r=0,97, n=5, s=0,11),$$

$$\sqrt{c_o/c_b} = (-1,47 \pm 0,20) K_p + (7,32 \pm 0,06) \quad (6)$$

$$(r=0,97, n=5, s=0,03).$$

Константы диссоциации хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия в воде, вычисленные с помощью уравнений (4) и (5), соответственно равны $8,51 \cdot 10^{-3}$ и $6,04 \cdot 10^{-3}$, константа диссоциации бромид 2,5-дифенил-3-(*m*-нитрофенил)тетразолия в воде, полученная из уравнения (6), равна $9,29 \cdot 10^{-2}$.

Таким образом, на основании данных по коэффициентам распределения можно сделать вывод, что бромид 2,5-дифенил-3-(*m*-нитрофенил)-тетразолия должен быть более эффективным катализатором межфазных реакций, чем хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия. В то же время следует отметить, что эффективность катализаторов межфазных реакций определяется и другими факторами и для полной оценки каталитической активности солей тетразолиев необходимы дополнительные исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры снимали на спектрофотометре СФ-16, аналитическая концентрация солей тетразолиев $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия (I). К раствору 1 г (3,5 ммоль) трифенилформазана в 35 мл хлороформа при 25° добавляли раствор 0,54 г (3,5 ммоль) перманганата калия в 35 мл воды, перемешивали реакционную смесь 20 мин, добавляли 20 мл 5% HCl и перемешивали еще 30 мин. Отфильтровывали двуокись марганца, промывали ее на фильтре водой (2×10 мл), промывные воды объединяли с фильтратом и отделяли водный слой. Хлороформный слой экстрагировали водой (2×10 мл), экстракт объединяли с водным слоем, воду удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из 10% HCl.

Бромид 2,5-дифенил-3-(*m*-нитрофенил)тетразолия (II) получали аналогично соединению I. Для выделения соли водный раствор упаривали до объема 10 мл и добавляли к нему раствор 0,4 г бромид калия в 5 мл воды. Выпавшую соль II отфильтровывали и перекристаллизовывали из 50% этилового спирта.

Таблица 2

Соли 2,5-дифенил-3-(*R*-фенил)тетразолиев

R	Анион	Т. пл. °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
			C	H	N		C	H	N	
<i>p</i> -CH ₃	ClO ₄ ⁻	290—292	58,1	4,0	13,8	C ₂₀ H ₁₇ ClN ₄ O ₄	58,2	4,2	13,6	50 (XM)
H	Cl ⁻	237—238	67,7	4,9	16,4	C ₁₉ H ₁₅ ClN ₄	68,2	4,5	16,7	62 (X)
<i>p</i> -Br	ClO ₄ ⁻	236—237	47,5	3,3	12,0	C ₁₉ H ₁₄ BrClN ₄ O ₄	47,8	2,9	11,7	61 (XM)
<i>p</i> -Cl	ClO ₄ ⁻	270—273	52,9	3,5	13,2	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₄	52,7	3,3	12,9	53 (XM)
<i>m</i> -NO ₂	Br ⁻	228—229	53,8	3,4	16,5	C ₁₉ H ₁₄ BrN ₅ O ₂	53,8	3,3	16,5	45 (X)
<i>p</i> -NO ₂	ClO ₄ ⁻	264—266	51,8	3,2	16,1	C ₁₉ H ₁₄ ClN ₅ O ₆	51,4	3,2	15,8	39 (XM)

* Органическая фаза: XM — хлористый метилен, X — хлороформ.

Перхлорат 2,5-дифенил-3-(*n*-бромфенил)тетразолия получали аналогично соединению I. Для выделения соли к водному раствору добавляли 1 мл 70% хлорной кислоты, выпавшую соль тетразолия отфильтровывали и промывали на фильтре кипящей водой (3×50 мл).

Аналогично получают другие соли тетразолиев (табл. 2).

Определение коэффициентов распределения. Эксперименты проводили в термостатированном реакторе ($25 \pm 0,1^\circ$), снабженном турбинной мешалкой с постоянным числом оборотов (700 мин^{-1}). Для определения коэффициентов распределения равные объемы (по 20 мл) органического растворителя и водного раствора навески соли тетразолия перемешивали 30 мин. После разделения слоев концентрацию соли тетразолия в воде определяли как среднее из 3—5 параллельных измерений. Полученные данные обрабатывали методами математической статистики [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипова Т. Ф., Колдобский Г. И., Островский В. А. ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 2468.
2. Тананко Э. М., Лозовой В. Л., Нагорная И. Н., Никитина З. И. Лаб. дело, 1981, № 10, с. 586.
3. Маянский А. Н., Пазюк Е. А., Макарова Т. П., Паршакова Р. А., Пикуза О. И. Казан. мед. журн., 1981, т. 62, с. 64.
4. Lelental M., Gysling H. J. J. Photogr. Sci., 1978, vol. 26, p. 135.
5. Nineham A. W. Chem. Rev., 1955, vol. 55, p. 355.
6. Mattson A. M., Jensen C. O., Dutcher R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 1284.
7. Maender O. W., Russell G. A. J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 442.
8. Hegarty A. F., Coy J. H., Scotti F. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, N 1, p. 104.
9. Щипанов В. П., Крашина К. И., Скачилова А. А. ХГС, 1973, № 11, с. 1570.
10. Юфит С. С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984, с. 37.
11. Коренман И. М. Экстракция органических веществ. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1973, с. 50.
12. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970, с. 94.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета, Ленинград 198013

Поступило 7 II 1985

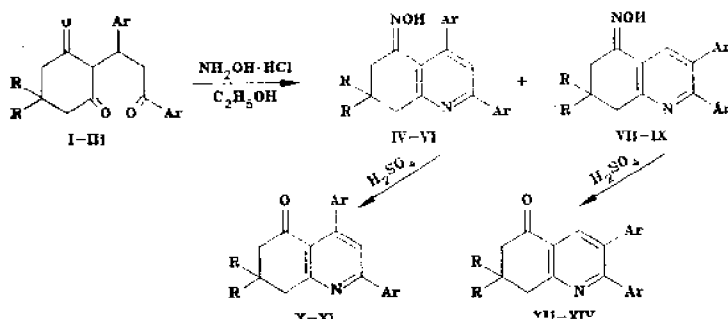
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.831.8.07

НОВЫЙ ХАРАКТЕР ПРЕВРАЩЕНИЙ
ТРИКЕТОНОВ — 2-(1,3-ДИАРИЛ-3-ОКСОПРОПИЛ)ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНОВ
С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Известно, что трикетон I, взаимодействуя с избытком солянокислого гидроксил-аминна, превращается в оксим 2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолина [1].

Нами обнаружено, что трикетоны I—III при нагревании с избытком солянокислого гидроксил-аминна в этаноле образуют в каждом случае два изомерных оксима: оксим 2,4-диарил- (IV—VI, выход за исключением VI 30%) и оксим 2,3-диарил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (VII—IX, выход ~70%), т. пл. 216—217 (IV), 193—194 (V), 258—259 (VII), 256—257 (VIII), 233—235° (IX).



I, IV, VII, X, XII R=H, Ar=C₆H₅; II, V, VIII, XI, XIII R=CH₃, Ar=C₆H₅;
III, VI, IX, XIV R=CH₃, Ar=C₆H₄OCH₃-4

Следует отметить, что взаимодействие трикетона III с солянокислым гидроксил-амином происходит с преимущественным образованием оксима IX. Оксим VI выделить в чистом виде не удалось. Он охарактеризован по данным спектров ПМР.

Гидролиз оксимов IV—IX 25% серной кислотой приводит к 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолинам X—XIV с выходом 70—100%, т. пл. 110—111 (X), 127—128 (XI), 134—135 (XII), 132—133 (XIII), 149—150° (XIV).

Данные элементного анализа соединений IV—XIV, а также ИК, ПМР и ЯМР ¹³C спектров соответствуют принятым структурам.

Для подтверждения полученных данных приводим основные характеристики спектров ПМР изомерных оксимов VI и IX, в которых легко удается выделить синглеты протонов 3-Н для соединения VI и 4-Н для IX. Спектры ПМР (CDCl₃): VI — 7,36 (с, 1H, 3-Н), 2,87 (с, 2H, 6-Н), 1,07 (с, 6H, R), 2,59 м. д. (с, 2H, 8-Н); IX — 8,04 (с, 1H, 4-Н), 2,87 (с, 2H, 6-Н), 1,07 (с, 6H, R), 2,59 м. д. (с, 2H, 8-Н). В случае оксимов IV, V синглет 3-Н перекрывается мультиплетом фенильных заместителей. Полученные данные соответствуют литературным [2].

Таким образом, впервые обнаружено образование двух изомерных оксимов при взаимодействии трикетонов ряда 2-(1,3-диарил-3-оксопропил)циклогексан-1,3-дионов с солянокислым гидроксил-амином. Механизм реакции изучается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов Б. М. ЖОХ, 1937, т. 7, с. 2950.
2. Maoueslian A., van Haverbeke Y., Vanden Eynde Z. Z., de Pauw N. Bull. Soc. Chim. Belge, 1980, vol. 89, p. 45.

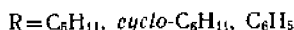
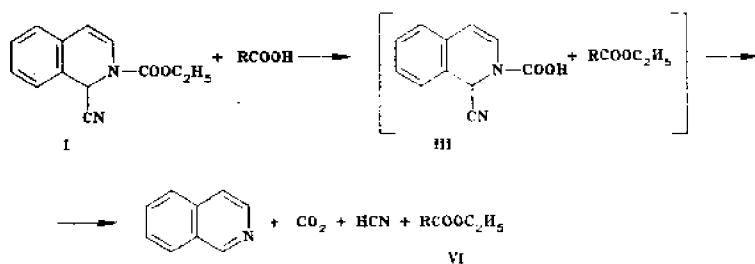
В. Г. Харченко, Л. И. Маркова, Т. Д. Казаринова, Л. М. Юдович

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410601

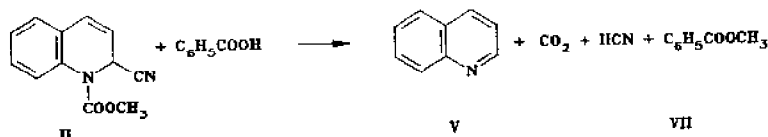
Поступило 30 V 1984
После переработки 11 XII 1984

РЕАКЦИЯ 2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-1-ЦИАНО-1,2-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА И 1-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-2-ЦИАНО-1,2-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Нагревание соединений Райссерта с неорганическими кислотами является известным способом получения альдегидов, одновременно в результате гидролиза цианогруппы образуются хинолины (изохинолины) карбоновые кислоты [1]. Мы установили, что реакция соединений Райссерта, производных изохинолина I и хинолина II с карбоновыми кислотами протекает необычно. Так, нагревание эквимолекулярных количеств соединения I и капроновой (циклогексанкарбоновой, бензойной) кислоты сопровождается выделением углекислоты и цианистого водорода и с высоким выходом образуется смесь изохинолина и этилового эфира соответствующей кислоты:



Аналогично взаимодействует хинолиновое производное II с бензойной кислотой:



Таким образом, в этих условиях происходит переэтерификация с последующим декарбоксилированием производного карбаминовой кислоты [например, III] и ароматизацией 1-циано-1,2-дигидроизохинолина (или 2-циано-1,2-дигидрохинолина) в результате отщепления цианистого водорода. Следовательно, обнаруженное превращение протекает как ретро-реакция Райссерта.

Реакцию между соединениями I, II и карбоновыми кислотами проводят, нагревая смесь компонентов в течение 4 ч при 130–140°, реакциюнную массу охлаждают, растворяют в хлороформе и посредством ГЖХ определяют содержание соединений IV, V (75–80%) и VI, VII (75–85%) в смеси. Для ГЖХ используют прибор ЛХМ-8А, детектор — катарометр, колонка 3 м×4 мм с насадкой 12% NPGS+2% H₃PO₄ [Chromosorb W-HP (100/120 меш)], газ-носитель — азот. Продукты реакции идентифицировали сравнением с известными образцами. Количественные измерения осуществляют по методике [2] с использованием нафталина как внутреннего стандарта. Для улавливания выделяющегося цианистого водорода реакцию проводят в токе азота, который пропускают через 0,5% раствор NaOH. Титриметрическое определение цианид-ионов по методу [3] показывает, что выход сильной кислоты составляет 78–84%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porro F. D. Adv. Heterocycl. Chem., 1979, vol. 24, p. 187.
2. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М.: Мир, 1970, с. 142.
3. Кольтеф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1961, т. 3, с. 360.

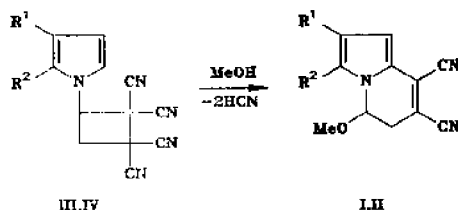
Ю. С. Цизин, С. А. Черняк, Б. П. Тимошевский, Н. Л. Серговская

Институт медицинской паразитологии
и тропической медицины
им. Е. И. Марциновского, Москва 119830

Поступило 30 V 1984
После переработки 9 I 1985

НЕОЖИДАННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ 1-(2,2,3,3-ТЕТРАЦИАНО-1-ЦИКЛОБУТИЛ)ПИРРОЛОВ В МЕТАНОЛЕ

Нами найдена новая реакция — образование 3-метил(2,3-диметил)-5,6-дигидро-5-метокси-7,8-дицианонидолизина (I, II) при нагревании (60°, 4—5 ч) 1-(2,2,3,3-тетрациано-1-циклобутил)пирролов (III, IV) в метаноле.



Полученный результат нельзя было предвидеть на основании известных аналогий. Так, при кипячении в метаноле 1-(2,2,3,3-тетрациано-1-циклобутил)карбазола (индола, фенотиазина) получены соответствующие 1-(3,4,4-трициано-1,3-бутадиен-1-ил)карбазол (индол), а в случае производного фенотиазина происходит элиминирование гетероцикла [1—3].

Найденная реакция открывает путь синтеза нового класса функционально замещенных индолизина на основе N-винилпирролов, легко получаемых сейчас по реакции Трофимова [4]. Исходные соединения III, IV получены [2+2]-циклоприсоединением тетрацианоэтилена к N-винилпирролам по методике [3].

Индолизин I: выход 99%, т. пл. 125°, спектр ПМР (CDCl_3): 7,02 (1H, д, 1-H, $J_{12}=4,1$ Гц); 6,40 (1H, д, 2-H); АВХ-система протонов 5-H и 6- CH_2 [5,83 (1H, к, X—H, $J_{\text{XA}}=5,6$ Гц, $J_{\text{XB}}=1,7$ Гц); 3,64 (1H, к, A—H, $J_{\text{AB}}=18,2$ Гц); 3,48 (1H, к, B—H)]; 3,19 (3H, с, OCH_3); 2,39 м. д. (3H, с, CH_3); M^+ 231. Индолизин II: выход 97%; т. пл. 141°; спектр ПМР [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: 6,78 (1H, с, 1-H); АВХ-система протонов 5-H и 6- CH_2 [6,03 (1H, к, X—H, $J_{\text{XA}}=5,5$ Гц, $J_{\text{XB}}=1,5$ Гц); 3,81 (1H, к, A—H, $J_{\text{AB}}=18,5$ Гц); 3,35 (1H, к, B—H)]; 3,23 (3H, с, OCH_3); 2,31 (3H, с, 3- CH_3); 2,07 м. д. (3H, с, 2- CH_3); M^+ 227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J. K., Willey D. W., McKusick B. C. J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2216.
2. Горшков А. Г., Домнина Е. С., Турчанинов В. К., Ларин М. Ф., Сковорова Г. Г. ХГС, 1983, № 7, с. 951.
3. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куров Г. Н., Сковорова Г. Г. ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 767.
4. Трофимов Б. А., Михалева А. И. ХГС, 1980, № 10, с. 1299.

А. Г. Горшков, Е. С. Домнина, А. И. Михалева, Г. Г. Сковорова

Институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск 664033

Поступило 16 X 1984

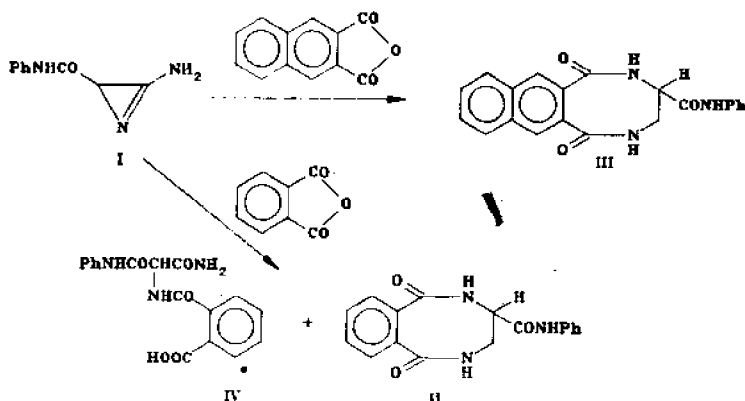
ХГС, 1985, № 6, с. 848.

УДК 547.717'582.2'895.07

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИАЗОЦИНОВ

Нами при исследовании реакционной способности 2-амино-3-фенилкарбамоил-1-азирина (I) с ангидридами дикарбоновых кислот впервые установлено, что реакция азирин I с фталевым и нафталиевым ангидридами приводит к образованию 3-фенилкарбамоил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-1,2,4H-2,5-бензодиазопин-1,4,6-триона (II) и 3-фенилкарбамоил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-1,2,4H-2,5-нафто[2,3-f]диазопин-1,4,6-триона (III) соответ-

ственно, и открывает новый путь синтеза весьма труднодоступного класса полициклических азотсодержащих соединений. При взаимодействии ангидрида фталевой кислоты с азирином I выделен также N-фенилдиамид N-(2-карбоксибензоил)аминомалоновой кислоты (IV) с выходом 30%. Это соединение не может быть превращено в бензодиазацин II, следовательно, механизм реакции образования макроциклов II, III отличается от описанного в работе [1].



Бензодиазацин II: выход 70%, т. пл. 210°. ИК спектр (вазелиновое масло): 1530—1685 (C=O), 3140—3285 см⁻¹ (NH). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 5,25 (1H, д, J=8 Гц, CH—N), 7,1—7,92 (10H, м, C₆H₅, NH), 8,88 (1H, д, J=8 Гц, NH—C), 10,16 м. д. (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-D₆): 59,6 (CH), 120,8 (C_o), 125,0 (C_p), 129,3 (C_(10,7)), 129,9 (C_m), 131,4 (C_(9,8)), 136,1 (C_(6a,10a)), 139,7 (C_a), 166,4 (C=O), 169,4 (C_(1,6)), 169,6 м. д. (C₍₃₎). Нафтодизаацин III: выход 79%, т. пл. 208°. ИК спектр (вазелиновое масло): 1530—1695 (C=O), 3270—3415 см⁻¹ (NH). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 5,32 (1H, д, J=8 Гц, CH—N), 7,03—8,32 (12H, м, C₆H₅, C₁₀H₆, NH), 9,03 (1H, д, J=8 Гц, NH—C), 10,19 м. д. (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-D₆): 59,6 (CH), 120,7 (C_o, C_(6a,12a)), 124,9 (C_p), 129,4 (C_(7,8,11,12)), 129,9 (C_m), 133,3 (C_(9,10)), 133,8 (C_(7a,11a)), 139,6 (C_a), 166,4 (C=O), 169,4 (C_(1,6)), 169,6 м. д. (C₍₄₎). Амид IV: выход 30%, т. пл. 251°. ИК спектр (вазелиновое масло): 1530—1700 (C=O), 3140—3430 см⁻¹ (NH). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 5,32 (1H, д, J=8 Гц, CH—N), 7,07—7,93 (11H, м, C₆H₅, NH₂), 8,93 (1H, д, J=8 Гц, NH—C), 10,15 (1H, с, NH), 12,26 м. д. (1H, с, OH).

Элементный анализ соединений II—IV соответствует вычисленному.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaumann E., Kausch E., Walter W. Chem. Ber., 1975, Bd 108, S. 2500.

А. В. Ере́меев, Н. П. Пискунова, Р. С. Элькинсон

Институт органического синтеза
АН Латвийской ССР, Рига 226006

Поступило 27 IX 1984

ХГС, 1985, № 6, с. 848.

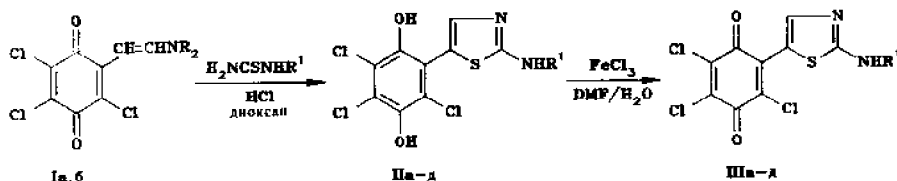
УДК 547.567.3'789.1.07

СИНТЕЗ 2-АМИНО-5-(3,5,6-ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОН-2-ИЛ)ТИАЗОЛОВ

Предлагается оригинальный двухстадийный метод получения соединений, содержащих в молекуле электронодоиорный (аминотиазол) и электроноакцепторный (трихлорбензохинон) остаток, которые представляют интерес для исследования межмолекулярного и внутримолекулярного переноса заряда.

Нами впервые установлено, что при нагревании эквимольных количеств 2-(2-диалкиламиновинил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонов (1а, б) [1] и тиомочевин или N-монозамещенных тиомочевин в присутствии соляной кислоты в диоксане происходит замыкание аминотиазольного кольца и образуются 2-амино-5-(2,5-диоксис-3,4,6-трихлор-

фенил)тиазолы (IIa—д). Окислением последних трихлоридом железа в водном ДМФА при комнатной температуре получают хиноны IIIв—д.



I а $R=CH_3$; б $R=C_2H_5$; II, III а $R^1=H$; б $R^1=CH_3$; в $R^1=C_6H_5$; г $R^1=CH_2CH=CH_2$; д $R^1=COCH_3$

Время проведения синтеза на каждой стадии 2 ч, выход соединений III (в расчете на исходные I) 40—60%. Соединения интенсивно окрашены (IIIa—г — синего цвета, IIIд — фиолетового), плохо растворимы в органических растворителях (кроме ДМФА, ДМСО, ГМТФ), при нагревании выше 250° разлагаются.

Структуру соединений III подтверждают данные ИК и УФ спектров. ИК спектр (в пудре): ν : 1683—1653 ($C=O$ хинона), 1645—1620 (тиазольное кольцо), 1548—1532 ($C=C$), 3400—3200 cm^{-1} ($N-H$). УФ спектр соединения IIIa (в этаноле), λ_{max} (lg ϵ): 318 (4,14), 597 нм (3,67). Соединения имеют удовлетворительные данные элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buckley D., Henbest H. B., Slade P. J. Chem. Soc., 1957, N 12, p. 4891.

Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер, М. Ф. Угивин

Рижский политехнический институт
им. А. Я. Пельше, Рига 226355

Поступило 10 XII 1984

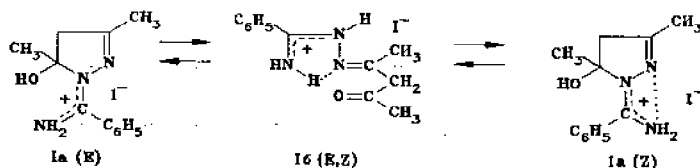
ХГС, 1985, № 6, с. 849.

УДК 547.772.2.04

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ ИОДИДА БЕНЗАМИДРАЗОНИЯ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Попытки синтеза малоизученных производных 1,2,4-триазенина из β -дикетонильных соединений и амидразонов или их солей оказались безуспешными [1—3], а перяичным продуктам конденсации была приписана гидразонная структура. Между тем, такие соединения могут в принципе существовать помимо двух линейных (гидразонная, энгидразинная) форм в трех циклических — 5-оксипиразолиновой, 1,2,4-триазолиновой и 7-окси-1,2,4-триазениновой.

Мы изучили строение такого продукта (I) на примере реакции йодида бензамидразония с ацетилацетоном. Соединение I выделено с количественным выходом, т. е. 123—125° (из смеси этилацетат--ацетонитрил, 2 : 1).



По данным ЯМР, полученная соль в растворе существует в виде таутомерной смеси 5-оксипиразолиновой формы Ia, представленной двумя стереоизомерами (Z и E) за счет заторможенного вращения вокруг связи $C-N_{(1)}$, а также гидразонной формы Iб (E, Z) в соотношении Iб : Ia(Z) : Ia(E) = 9 : 61 : 30. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): форма Iб(E, Z) — 2,13 ($CH_3C=N$), 2,25 (CH_3CO), 3,77 ($\alpha-CH_2$), сигналы NH имеют малую интенсивность

и не локализованы; форма Ia(Z) — 1,02 (5-CH₃), 2,19 (3-CH₃), 3,12 и 3,35 (диастереоотопные метиленовые протоны, $J_{AB}=19,0$ Гц), 9,45, 9,63 (NH₂) форма Ia (E) — 1,85 (5-CH₃), 1,96 (3-CH₃), 3,29 (CH₂), 8,69, 9,75 (NH₂). Протоны ароматического кольца дают мультиплет в области 7,5—7,8 м.д., протоны OH обеих форм Ia дают общий уширенный сигнал при 7,40 м.д., исчезающий при добавлении D₂O. Повышение температуры приводит к уширению и поларному слиянию сигналов E- и Z-изомеров 5-окси-пиперазиновой формы ($\Delta G^\ddagger=85$ кДж/моль). Спектр ЯМР¹³C (DMSO-D₆): форма Ib — 19,8 (CH₃CN), 30,7 (CH₃CO), 53,2 (CH₂), 161,3, 165,0 (C=N₍₁₎), C=N₍₃₎), 194,2 (C=O); форма Ia (Z) — 16,4 (5-CH₃), 24,0 (3-CH₃), 53,5 (CH₂), 95,0 (C₍₅₎), 160,4, 166,1 (C₍₃₎, C—N⁺); форма Ia (E) — 16,7 (5-CH₃), 26,5 (3-CH₃), 52,1 (CH₂), 94,7 (C₍₅₎), 159,5, 164,2 (C₍₃₎, C—N⁺); сигналы ароматического кольца лежат в области 126—133 м.д.

Свободное основание, полученное щелочной обработкой соли [г. пл. 91—93° (из ацетонитрила)], существует в растворе DMSO-D₆ в виде таутомерной смеси гидразонной и енгидразонной форм в соотношении 39 : 61. Температурная зависимость константы равновесия позволяет определить термодинамические параметры перехода енгидразон—гидразон: $\Delta H^\circ=12,0$ кДж/моль, $\Delta S^\circ=43,8$ Дж/моль·град.

Влияние структурных факторов на положение таутомерного равновесия в растворах солей и свободных оснований изучается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neuenhoeffer H., Weischedel F.* Апп., 1972, Bd 761, S. 34.
2. *Spassov A., Golovinsky E., Russev G.* Chem. Ber., 1966, Bd 99, S. 3728.
3. *Robev S. K.* Докл. Болг. АН, 1983, т. 36, с. 1315.

В. А. Хрусталеv, К. Н. Зеленин, О. В. Солод

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова, Ленинград 194175

Поступило 11 XII 1984

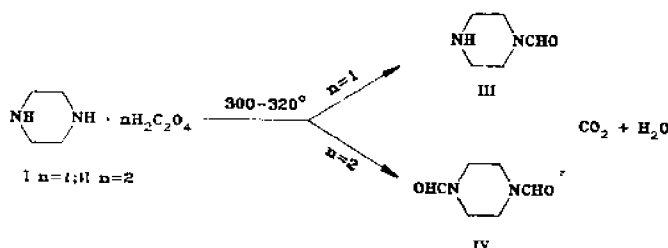
ХГС, 1985, № 6, с. 850.

УДК 547.861.3

ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ МОНО- И ДИОКСАЛАТА ПИПЕРАЗИНА

1-Формил- и 1,4-диформилпиперазины образуются при взаимодействии метилформиата с пиперазином; из-за низкой температуры кипения одного из реагентов процесс проводят в автоклаве [1].

Нами изучена реакция шавелевой кислоты с пиперазином. Вопреки ожидаемому вместо 2,3-диоксо-1,4-дизабицикло[2.2.2]октана при нагревании до 300—320° были выделены 1-формил- (III) и 1,4-диформилпиперазины (IV). Реакции термоллиза предшествует образование оксалатов I и II. Найдено, что образование моноформильного производного III происходит из соли I; при нагревании диоксалата II образуется 1,4-диформилпиперазин (IV) с незначительной (~5%) примесью соединения III.



В присутствии муравьиной кислоты формилирование пиперазина не протекает. Активным интермедиатом реакции термоллиза, по-видимому, является продукт деструкции шавелевой кислоты по связи углерод—углерод; этот процесс с высокой скоростью протекает при температуре 280—300° [2].

1-Формилпиперазин (III) [1]: выход 50%, т. кип. 115—120° (4 мм). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность, %)]: M^+ 114 (24); $[M-\text{CHO}]^+$ 85 (20).

1,4-Диформилпиперазин (IV) [1]: выход 60%, т. кип. 154—158° (0,2—0,3 мм), т. пл. 126—127° (из бензола). Масс-спектр: M^+ 142 (34); $[M-CHO]^+$ 114 (6); $[M-2CHO]^+$ 85 (20).

Строение полученных продуктов подтверждено масс-спектрами, а также сравнением с заведомыми образцами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horrom B. W., Freifelder M., Stauc G. R. J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 753.
2. Карпер П. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат, 1960, с. 336.

О. А. Мислюк, В. И. Шibaев, Р. П. Пономарева, К. А. Вьюнов

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета, Ленинград 198013

Поступило 11 XII 1984

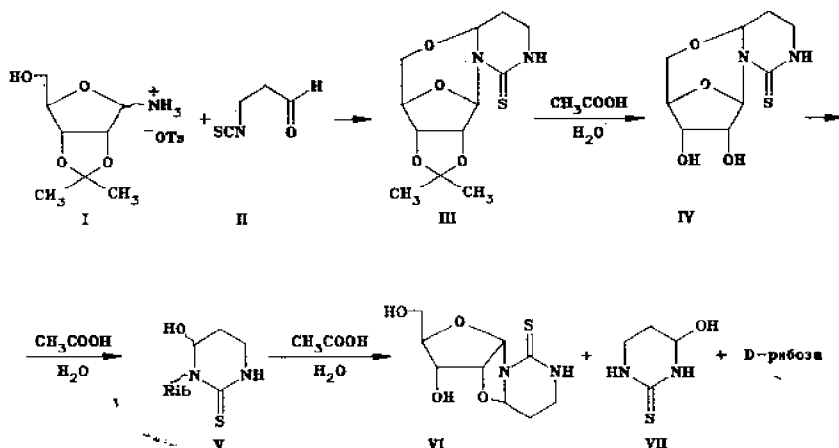
ХГС, 1985, № 6, с. 851.

УДК 547.455/854'963.32

СИНТЕЗ 4,5'-АНГИДРО-3-(2,3-О-ИЗОПРОПИЛИДЕН-β-D-РИБОФУРАНОЗИЛ)-4-ОКСИГЕКСАГИДРОПИРИМИДИН-2-ТИОНА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАЗБАВЛЕННОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Взаимодействие аммиака или первичных аминов с β-изотиоцианатокарбонильными соединениями является удобным методом синтеза 4-оксигексагидропиримидин-2-тиолов [1, 2]. С целью расширения возможностей этой реакции в плане синтеза N-гликозидов гидрированных пиримидин-2-тиолов в работе [3] мы нашли, что взаимодействие л-толуолсульфоната 2,3-О-изопропилиденрибофуранозиламина (I) с 4-изотиоцианато-4-метил-2-пентапоном в пиридине приводит с низким выходом (до 10%) к смеси изомерных 3-(2,3-О-изопропилиден-β-D-рибофуранозил)-4,6,6-триметил-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тиола и 3-(2,3-О-изопропилиден-β-D-рибофуранозил)-4-метил-6,6-диметил-гексагидропиримидин-2-тиона.

В настоящем сообщении нами изучена реакция соединения I с 3-изотиоцианатопропаналем (II) в хлороформе в присутствии триэтиламина или в пиридине при 0°. При этом с выходом до 80% образуется 4,5'-ангидро-3-(2,3-О-изопропилиден-β-D-рибофуранозил)-4-оксигексагидропиримидин-2-тион (III), т. пл. 233,5—234° (из метанола), $[\alpha]_D^{20} -144^\circ$ (с 1,4, ДМСО).



При нагревании раствора соединения III в разбавленной уксусной кислоте (25% по объему) при 97° в течение 5 ч образуются в качестве основного продукта реакции с выходом до 60% 4,2'-ангидро-3-(α-D-рибофуранозил)-4-оксигексагидропиримидин-2-ти-

он (VI) [т. пл. 222—223° с разл. (из метанола), $[\alpha]_D^{20} +222,4^\circ$ (с 1,2, ДМСО)], а также с выходом ~10% 4-оксигексагидропиримидин-2-тион (VII) и *D*-рибоза.

Методами ТСХ и спектроскопии ПМР изучена динамика протекания реакции, а методом колоночной хроматографии выделены промежуточные продукты реакции. Показано, что в качестве первого промежуточного продукта из соединения III образуется 4,5'-ангидро-3-(β -*D*-рибофуранозил)-4-оксигексагидропиримидин-2-тион (IV). При расщеплении 4,5'-эфирного мостика соединения IV получают 3-(*D*-рибозил)-4-оксигексагидропиримидин-2-тионы (V); последние превращаются в соединение VI и образуют продукты расщепления гликозидной связи — соединение VII и *D*-рибозу. Так, нагревание реакционной смеси в течение 1,5 ч приводит к смеси продуктов, содержащей 20 (III), 13 (IV), 8 (V), 47 (VI), 6% (VII) и *D*-рибозу.

Конечное соединение VI может быть получено также нагреванием раствора соединения IV или соединения V в 25% уксусной кислоте.

Строение синтезированных соединений III—VII подтверждено данными ИК, УФ, ПМР, ДОБ и масс-спектров, а также данными элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унковский Б. В., Игнатова Л. А., Зайцева М. Г. ХГС, 1969, № 5, с. 889.
2. Унковский Б. В., Игнатова Л. А., Донская М. М., Зайцева М. Г. В кн.: Проблемы органич. синтеза. М.; Л.: Наука, 1965, с. 202.
3. Шуталев А. Д., Игнатова Л. А., Унковский Б. В. ХГС, 1984, № 2, с. 244.

А. Д. Шуталев, Л. А. Игнатова, Б. В. Унковский

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 119831

Поступило 14 XII 1984

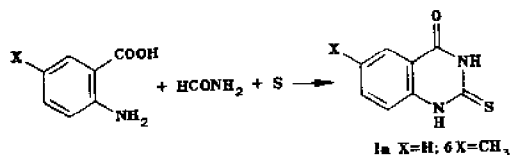
ХГС, 1985, № 6, с. 852.

УДК 547.856.1

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ТИОКСОХИНАЗОЛОНОВ-4

Производные 2-тиоксохиназолонов-4 обычно получают из антрапиновой кислоты или ее замещенных и роданидов щелочных металлов [1, 2]. Недавно нами была показана возможность синтеза их сплавлением хиначолонов-4 с серой [3]. Однако в последнем случае требуется промежуточная стадия получения хиначолонов-4.

Нами обнаружено, что 2-тиоксохиназолон-4 образуется в одну стадию при нагревании антрапиновой кислоты или ее 5-метилзамещенного с формамидом и серой.



Реакцию проводят при 100—120° в течение 1 ч, затем при 220—230° еще 1 ч. Реакция протекает через промежуточное образование хиначолонов-4. Так, при нагревании 5-метилантрапиновой кислоты с формамидом и серой при 200—210° в течение 20 мин из реакционной смеси был выделен 6-метилхиначолон-4 (91%) и 6-метил-2-тиоксохиназолон-4 (9%). При дальнейшем нагревании реакционная масса полностью превращается в 6-метил-2-тиоксохиназолон-4 Ib.

Реакция, вероятно, имеет общий характер и может быть применена в синтезе других замещенных 2-тиоксохиназолонов-4.

Соединение Ia, выход 76%, R_f 0,23 (Silufol, бензол—ацетон, 9 : 1), т. пл. 298—300° (из спирта) [4]; соединение Ib, выход 78%, R_f 0,55 (Al₂O₃, хлороформ—метанол, 24 : 1), т. пл. 288—290° (из уксусной кислоты). Строение полученных соединений подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектров.

1. Bariana D. S., Sachdev H. S., Narang K. S. J. Indian Chem. Soc., 1955, vol. 32, p. 648.
2. Вельтман Р. П. Укр. хим. журн., 1955, т. 21, с. 344.
3. Юн Л. М., Янгибаев С., Шахидоятов Х. М., Кадыров Ч. Ш. ХГС, 1983, № 1, с. 268.
4. Шахидоятов Х. М., Янгибаев С., Юн Л. М., Кадыров Ч. Ш. ХПС, 1982, № 2, с. 112.

С. Янгибаев, Л. М. Юн, Х. М. Шахидоятов

Институт химии растительных веществ
АН Узбекской ССР, Ташкент 700170

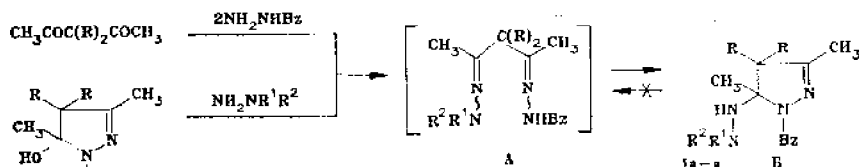
Поступило 14 XII 1984

ХГС, 1985, № 6, с. 653.

УДК 547.771.2'773'422'298

СТРОЕНИЕ БИС(АЦИЛГИДРАЗОНОВ) 1,3-ДИОКСОСОЕДИНЕНИЙ

Вопреки данным [1, 2] мы нашли, что продукты конденсации β-дикетонов с гидразидами в соотношении 1:2 имеют не линейное гидразиное (А), а циклическое (Б) строение.



а $R=R^1=H$, $R^2=Bz$; б $R=CH_3$, $R^1=H$, $R^2=Bz$; в $R=H$, $R^1=R^2=CH_3$

1-Бензонл-5-бензонлгидразино-3,5-диметилпиразолин-2 (Ia) [1]. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,78 (с, 3H) и 1,88 (т, 3H, $J=1,0$ Гц, 2- CH_3), 2,80 и 3,18 (2H, $J_{AB}=19,0$, $J=1,0$ Гц, 4-Н), 5,40 (д, 1H, $J=2,5$ Гц, NH), 8,59 (д, 1H, $J=2,5$ Гц, $NHCO$), 7,2–7,8 м.д. (м, 10H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 15,9 и 22,4 ($J_{CH}=129,0$ Гц, CH_3), 48,1 ($J_{CH}=133,0$ Гц, $C_{(4)}$), 84,8 ($C_{(5)}$), 155,2 ($J_{C=O}=7,5$ Гц, $C_{(3)}$), 166,9 и 168,8 ($C=O$), 126–135 м.д. ($C_{аром}$).

1-Бензонл-5-бензонлгидразино-3,4,5-тетраметилпиразолин-2 (Ib) [2]. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,33, 1,38, 1,62 и 2,04 (с, 12H, CH_3), 4,83 (д, 1H, $J=2,5$ Гц, NH), 9,43 (д, 1H, $J=2,5$ Гц, $NHCO$), 7,2–7,9 м.д. (м, 10H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 12,2, 15,8, 18,0 и 18,6 (CH_3), 52,0 ($C_{(4)}$), 87,4 ($C_{(5)}$), 163,5 ($C_{(3)}$), 165,6 и 168,9 ($C=O$), 126–135 м.д. ($C_{аром}$).

Соединения I могут быть получены и действием соответствующего гидразина на 1-ацил-5-оксипиразолины-2, что иллюстрируется синтезом вещества Iв, которое образуется с количественным выходом после стояния в течение 1 сут при комнатной температуре 1-бензонл-5-окси-3,5-диметилпиразолина-2 [3] с избытком диметилгидразина.

1-Бензонл-5-диметилгидразино-3,5-диметилпиразолин-2 (Iв). Т. пл. 67–69° (из эфира). Спектр ПМР (ДМФА- D_7): 1,58 (с, 3H) и 1,85 (т, 3H, $J=1,0$ Гц, 2- CH_3), 2,29 (с, 6H, CH_3N), 2,63 и 3,25 (2H, $J_{AB}=18,0$; $J=1,0$ Гц, 4-Н), 4,05 (уш. с, 1H, NH), 7,2–7,8 м.д. (м, 5H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 16,0 ($J_{CH}=129,0$ Гц) и 24,6 ($J_{CH}=129,0$, $J_{CCHN}=4,0$ Гц, 2- CH_3), 46,8 ($J_{CH}=133,0$, $J_{CCHN}=4,0$ Гц, $C_{(4)}$), 48,8 ($J_{CH}=133,0$, $J_{CCHN}=5,0$ Гц, CH_3N), 83,1 ($C_{(5)}$), 155,4 ($C_{(3)}$), 166,8 (CO), 127–135 м.д. ($C_{аром}$).

В то же время продукт взаимодействия фенолгидразина с 3,3-диметилпентадион-2,4 [4], как оказалось, представляет собой бис(гидразон), как и описанные в [5, 6] 4- и 2,4-нитрофенилгидразоны β-дикетонов. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 1,45 (с, 6H, α- CH_3), 1,87 (с, 6H, CH_3CN), 8,79 (уш. с, 2H, NH), 6,8–7,5 м.д. (м, 10H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 10,9 (α- CH_3), 23,3 (CH_3CN), 49,9 (α- C), 148,4 (CN), 112,7, 119,4, 128,9, 145,7 м.д. ($C_{аром}$).

Таким образом, бис(гидразоны) 1,3-диоксосоединений, имеющие хотя бы один гидразидный остаток, представляют собой соответствующие 1-ацил-5-гидразинопиразолины-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dutta R. L., Sarkar A. K. Indian J. Chem., Sect. A, 1980, vol. 19, p. 1188.
2. Stephanidou-Stephanatou J. J. Heterocycl. Chem., 1983, vol. 20, p. 845.
3. Юсупов В. Г., Якимович С. И., Насиридинов С. Д., Паршев Н. А. ЖОХ, 1980, т. 16, с. 415.
4. Фаворский А. Е., Онищенко А. С. ЖОХ, 1941, т. 11, с. 1119.
5. Elguero J., Jacquier R. Bull. soc. chim. France, 1966, N 9, p. 2832.
6. Butler R. N., James I. P. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1982, p. 553.

К. Н. Зеленин, М. Ю. Малов, И. П. Бежан, В. А. Хрусталева,
С. И. Якимович

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова, Ленинград 194175

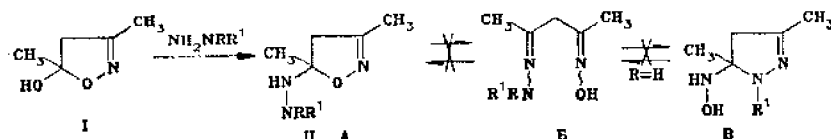
Поступило 21 I 1985

ХГС, 1985, № 6, с. 854.

УДК 547.786.1.07

5-ГИДРАЗИНО-2-ИЗОКСАЗОЛИНЫ

Ввиду высокой и разнообразной биологической активности многих производных изоксазола [1] представляется актуальным нахождение новых методов их синтеза. Мы установили, что простым способом получения некоторых 5-гидразино-2-изоксазолинов IIa—в служит взаимодействие легкодоступного 5-окси-3,5-диметил-2-изоксазолина (I) [2] с соответствующими гидразинами.



II а R=H, R¹=COC₆H₅; б R=H, R¹=COC₆H₄NO₂-p; в R=R¹=CH₃

По данным спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C синтезированные соединения IIa—в имеют циклическое строение А и не проявляют склонности к переходу в различных растворителях в линейную форму Б. Гидразинооксимы 1,3-диоксосоединений, кстати, неизвестны.

Для соединений IIa, б необходимо считаться и с принципиальной возможностью образования пиразолинового цикла В. Однако этот вариант следует исключить на основании того, что в спектрах ЯМР ¹³C сигнал атома C₍₅₎ таутомера В должен располагаться в интервале 80—90 м. д. [3]. В случае же соединения IIa, не способного к такому переходу, сигнал C₍₅₎ обнаруживается в более слабом поле (98,9 м. д.). Значение сигнала атома C₍₅₎ в продукте IIa (100,2 м. д.) также свидетельствует о его нахождении в N,O-, а не N,N-окружении. Попытка получения соединения типа В иным путем — действием гидросиламина на 1-бензоил-5-окси-3,5-диметил-2-пиразолин [4] привела нас к выделению бензгидразида и к образованию соединения I в смеси с диоксимом ацетилацетона.

Синтез соединений II проводили кипячением в бензольном растворе эквимольных количеств реагентов в присутствии катионита КУ-2 в H⁺-форме. Данные элементного анализа соединений IIa—в соответствуют вычисленным.

Соединение IIa: выход 72%, т. пл. 107—108° (из смеси гексан—этилацетат). Спектр ПМР (ДМФА-D₇): 1,69 (с, 3H) и 2,01 (т, 3H, J=1,0 Гц) — 2 группы CH₃; 2,99 и 3,21 (2H, J_{AB}=18,0, J=1,0 Гц, 4-H); 5,85 (д, 1H, J=6,0 Гц, NH); 7,53—8,00 (м, 5H, H_{аром}); 9,85 м. д. (д, 1H, J=6,0 Гц, NHCO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 13,6 (J_{CH}=129,0 Гц) и 23,6 (J_{CH}=129,0, J_{CCCH}=4,0 Гц) — 2 группы CH₃; 47,0 (J_{CH}=136,0,

$J_{\text{ССН}}=4,0$ Гц, $C_{(4)}$); 100,2 ($C_{(5)}$); 158,3 ($J_{\text{СН}}=4,5$ Гц, $C_{(3)}$); 170,2 ($J_{\text{ССН}}=6,8$ Гц, $C=O$); 128,7—134,6 м. д. ($C_{\text{аром}}$).

Соединение IIб: выход 62%, т. пл. 153—155° (из толуола). Спектр ПМР (ДМФА- D_7): 1,50 (с, 3Н) и 1,83 (т, 3Н, $J=1,0$ Гц) — 2 группы CH_3 ; 2,92 и 3,10 (2Н, $J_{\text{AB}}=18,0$, $J=1,0$ Гц, 4-Н); 5,93 (д, 1Н, $J=5,0$ Гц, NH); 8,07 (д, 2Н, $J=9,0$ Гц) и 8,31 (д, 2Н, $J=9,0$ Гц, $\text{H}_{\text{аром}}$); 10,13 м. д. (д, 1Н, $J=5,0$ Гц, NHCO).

Соединение IIв: выход 85%, т. пл. 48—49° (из смеси гексан—этилацетат). Спектр ПМР (ДМФА- D_7): 1,44 (с, 3Н) и 1,92 (т, 3Н, $J=1,0$ Гц) — 2 группы CH_3 ; 2,46 [с, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$]; 2,72 и 3,00 (2Н, $J_{\text{AB}}=16,0$, $J=1,0$ Гц, 4-Н); 3,94 м. д. (ушир. с, 1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD): 13,1 ($J_{\text{СН}}=129,0$ Гц) и 24,1 ($J_{\text{СН}}=129,0$, $J_{\text{ССН}}=4,5$ Гц) — 2 группы CH_3 ; 45,3 ($J_{\text{СН}}=135,0$, $J_{\text{ССН}}=3,0$ Гц, $C_{(4)}$); 49,5 [$J_{\text{СН}}=132,0$, $J_{\text{ССН}}=4,5$ Гц $(\text{CH}_3)_2\text{N}$]; 98,9 ($J_{\text{ССН}}=3,0$ Гц, $C_{(5)}$), 154,9 м. д. ($J_{\text{СН}}=6,5$ Гц, $C_{(3)}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов С. Д. Усп. химия, 1979, т. 68, с. 533.
2. Escala R., Petrus F., Verducci J. Bull. soc. chim. France, 1974, N 3—4, p. 725.
3. Зеленин К. Н., Малов М. Ю., Бежан И. П., Хрусталева В. А., Якимович С. И. ХГС, 1985, № 6, с. 855.
4. Юсупов В. Г., Якимович С. И., Насиридинов С. Д., Парпиев Н. А. ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 415.

К. Н. Зеленин, А. Ю. Ершов, И. П. Бежан, В. А. Хрусталева,
С. И. Якимович

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова, Ленинград 194175

Поступило 21 I 1985

ХГС. 1985, № 6, с. 555.

ЮБИЛЕИ И ДАТЫ

К 100-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ ТЕТРАЗОЛОВ

Сто лет назад, в 1885 г., мало кому известный профессор химии старейшего шведского университета в Упсале Иоахим Бладин, изучая химические свойства дицианфенилгидразина, открыл тетразолы. Бладин обработал дицианфенилгидразин азотистой кислотой и выделил вещество, которое, как он полагал, является 1-фенил-5-циантетразолом.

Справедливости ради следует отметить, что семью годами ранее такую же реакцию осуществил Э. Фишер, однако он даже не пытался идентифицировать полученное соединение.

Шведский химик оказался более настойчивым и именно ему принадлежит честь открытия нового класса гетероциклических соединений. Продолжая свои работы в этом направлении, Бладин получил, как он считал, 1-(*n*-аминофенил)-5-карбокситетразол, из которого окислением перманганатом калия синтезировал сам тетразол. Позже, когда было окончательно установлено строение дицианфенилгидразина, стало ясно, что в первых своих работах Бладин имел дело не с 1,5-дизамещенными тетразолами, а с изомерными 2,5-дизамещенными производными. Однако это небольшое недоразумение не помешало дальнейшему успешному развитию химии тетразолов.

В те годы тетразолы рассматривали как экзотические соединения с высоким содержанием азота, и сам Бладин вряд ли предполагал, что тетразолы в дальнейшем могут найти практическое применение. Действительно, в течение сорока лет после открытия тетразолов этим соединениям было посвящено всего несколько десятков работ. Однако со временем картина постепенно менялась. Особенно заметно это стало в послевоенные годы, когда были разработаны основные методы получения тетразолов, показана их высокая биологическая активность и начато промышленное производство ряда медицинских препаратов на их основе. С этого времени интерес к тетразолам неуклонно растет, что объясняется широкими возможностями практического применения этих соединений, а также особенностями их строения и реакционной способности.

Тетразол и его производные не обнаружены в природе или в продуктах естественного метаболизма живых организмов. В ряду пятичленных азотсодержащих гетероциклов тетразолы занимают особое место. Наличие четырех атомов азота в цикле определяет экстремальные физические и химические свойства этих соединений. Тетразолы обладают частичной ароматичностью. По сравнению с другими азотсодержащими гетероциклами для тетразолов характерны более высокие значения энергии делокализации. Распределение зарядов в тетразолах и их ближайших гетероциклических аналогах — триазолах — существенно различается. Заметные различия наблюдаются также в дипольных моментах, теплотах образования и кислотно-основных свойствах. Существенно отличаются и химические свойства тетразолов. Тетразольное кольцо устойчиво к действию кислот, оснований, окислителей и восстановителей. Тетразолат-анионы обладают высокой реакционной способностью, что значительно расширяет возможности применения этих соединений в органическом синтезе. Соли тетразолиев являются катализаторами межфазных реакций. Тетразолы образуют устойчивые комплексы с металлами и галогенами. Некоторые тетразолы устойчивы при температуре 300°.

Тетразолы обладают высокой биологической активностью, что в значительной степени определяет область их практического применения. На

основе тетразолов получены и широко применяются в лечебной практике высокоэффективные полусинтетические антибиотики — кефзол и цефотиа́м. В ряду тетразолов найдены соединения, обладающие противовоспалительным, обезболивающим, диурстическим и антиаллергическим действием. Соли тетразолиев применяются в медицине и биохимии, а также в составах бессеребряных фотоматериалов. В последние годы наметились пути практического применения тетразолов в сельском хозяйстве. На основе тетразолов получены новые полимерные материалы, обладающие повышенной термостабильностью.

С каждым годом растет число публикаций, посвященных изучению тетразолов, — за последние пять лет в среднем 200 статей и патентов в год.

Успехи в этой области химии гетероциклических соединений неразрывно связаны с именами многих выдающихся отечественных и зарубежных химиков — И. Тиле, О. Димрота, Р. Куна, И. Я. Постовского. Академику И. Я. Постовскому многие годы принадлежала ведущая роль в развитии химии тетразолов в нашей стране.

В настоящее время работы по изучению тетразолов успешно ведутся в ряде научных центров у нас в стране и за рубежом. История тетразолов только начинается — впереди новые открытия, новые возможности практического применения этих соединений в народном хозяйстве.

Г. И. Колдобский, В. А. Островский

СОДЕРЖАНИЕ

Шурухин Ю. В., Клюев Н. А., Грандберг И. И. Аналогии в реакциях термоллиза и масс-спектрометрической фрагментации тетразолов (обзор)	723
Опарин Д. А., Мелентьева Т. Г., Павлова Л. А. Устойчивость и спектральные характеристики 3-метил-3-фенил-1-арилфталиллиевых ионов	742
Федорова Н. В., Шевченко М. В., Анисимов А. В., Викторова Е. А. Превращения аллилларилсульфоксидов в условиях перегруппировки Пуммерера	747
Петрушенко К. Б., Турчинов В. К., Вокин А. И., Ермиков А. Ф., Фролов Ю. Л. Электронные спектры катион-радикалов. Гетероаналоги индена	750
Высоков В. И., Афанасьева Г. Б., Чулахин О. Н., Клюев Н. А. Исследование в области химии гетероциклических хинониминов. 7. Образование О- и С-производных при реакции фенотиазинона-3 с фенолятами	753
Садеков И. Д., Абакаров Г. М., Панов В. Б., Ухин Л. Ю., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Синтез и реакционная способность 10-алкилфенотеллуразиниов	757
Максименко А. А., Ривкин Б. Б., Садеков И. Д., Минкин В. И. Синтез производных феноксателлурина	769
Трапенциер П. Т., Калвиный И. Я., Липиный Э. Э., Лукевич Э. Я., Бреманис Г. А., Еремеев А. В. Реакции производных азиридины-2-карбоновой кислоты с альдегидами и кетонами	774
Пржевальский Н. М., Клецкий М. Е., Грандберг И. И., Костромина Л. Ю. Механизм реакции Фишера. Перегруппировка N-метилфенилгидразона циклогексана и N,N'-диметил-N-фенил-N'-(1-циклогексенил)гидразина в 9-метил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол	779
Лебедев А. Т., Шарбатян П. А., Казарян А. Г., Сипягин А. М., Карцев В. Г., Петросян В. С. Масс-спектрометрическое изучение реакции циклизации диазокетонов. 7. Фталимидоалкил- α -диазокетоны	788
Александров Б. Б., Гаврилов М. С., Вахрин М. И., Шкляев В. С. Синтез и таутомерия 1-замещенных 3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолинов	794
Шехтер О. В., Сергеевская Н. Л., Цизин Ю. С. О реакции 1-аминометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты	798
Сосонкин И. М., Шейнкман А. К., Вдовкина Г. Г., Чмиленко Т. С., Домарев А. Н. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных дигидро-N-гетероароматических систем. 6. Электрохимическое окисление N-алкильных производных 2-фенил-1,2-дигидрохинолинов	801
Шейнкман А. К., Чмиленко Т. С., Вдовкина Г. Г., Чернышев А. И. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных дигидро-N-гетероароматических систем. 7. Ароматизация 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина хиноимидами	806
Лопатинская Х. Я., Скоробогатова З. М., Шейнкман А. К., Заритовская Т. А. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных дигидро-N-гетероароматических систем. 8. Ароматизация N-алкильных частично гидрированных производных пиразина и хиноксалина	810
Кузьмина Л. Г., Григорьева Л. П., Стручков Ю. Т., Ежкова З. И., Зайцев Б. Е., Зайцева В. А., Пронькин П. П. Рентгеноструктурное и спектральное исследование 1-фенил-3-метил-4-(2,4'-диметилфенилазо)пиразолона-5	816
Яландина А. И., Ковалев Е. Г., Липунова Г. Н., Беднягина Н. П., Егорова Л. Г., Попова Л. Л. Строение и цветность протонированных форм безимидазолил-формазанов	822
Лопырев В. А., Ларина Л. И., Сосонкин И. М., Вакульская Т. И., Килб Г. Л., Шибанова Е. Ф. ЭПР и полярография нитрозолов. 5. Изучение первой стадии электрохимического восстановления 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола с помощью вращающегося дискового платинового электрода с кольцом	827
Кутина Н. Н., Жихарева Г. П., Анисимова О. С., Яхонтов Л. Н. Синтез и превращения пиперазин-2-карбоновой кислоты	833
Кузнецов А. И., Космаков В. А., Утковский Б. В. Гетероадамантианы и их производные. 4. Синтез 1,3,5-триазаадамантиана	837
Осипова Т. Ф., Колдобский Г. И., Островский В. А., Мызников Ю. Е. Тетразолы. 20. Соли тетразолия в межфазном катализе	841

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Харченко В. Г., Маркова Л. И., Казаринова Т. Д., Юдович Л. М. Новый характер превращений трикетон — 2-(1,3-диарил-3-оксопропил)циклогексан-1,3-дионол с гидросиламином	846
Цизин Ю. С., Черняк С. А., Тимошевский Б. П., Сергеевская Н. Л. Реакции 2-этоксикарбонил-1-пиаино-1,2-дигидроизохинолина и 1-метоксикарбонил-2-пиаино-1,2-дигидрохинолина с карбоновыми кислотами	847
Горшков А. Г., Домнина Е. С., Михалева А. И., Скворцова Г. Г. Неожиданное превращение 1-(2,2,3,3-тетрапиаино-1-циклобутил)пирролов в метаноле	848

Еремеев А. В., Пискунова И. П., Элькинсон Р. С. Новый метод синтеза диазосцинов	848
Карливая Г. А., Валтер Р. Э., Утинан М. Ф. Синтез 2-амино-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензотриазин-2-ил)тиазолов	849
Хрусталева В. А., Зеленин К. Н., Солод О. В. Строение продукта конденсации йодида бензамидразония с ацетилацетоном	850
Мислюк О. А., Шибанов В. И., Пономарева Р. П., Вьюнов К. А. Декарбоксилирование моно- и диоксалата пиперазина	851
Шуталов А. Д., Игнатова Л. А., Унковский Б. В. Синтез 4,5'-ангидро-3-(2,3-О-изопропилиден-β-D-рибофуранозил)-4-оксигексагидропиримидин-2-тиона и его превращения в разбавленной уксусной кислоте	852
Якшибаев С., Юн Л. М., Шахидоятов Х. М. Новый способ получения 2-тиокс-хиназолонов-4	853
Зеленин К. Н., Малов М. Ю., Бежан И. П., Хрусталева В. А., Якимович С. И. Строение бис(ацилгидразонов) 1,3-диоксо соединений	854
Зеленин К. Н., Ершов А. Ю., Бежан И. П., Хрусталева В. А., Якимович С. И. 5-Гидразино-2-изоксазолины	855

ЮБИЛЕИ И ДАТЫ

К 100-летию открытия тетразолов (Колдобский Г. И., Островский В. А.)	857
--	-----

CONTENTS

Shurukhin Yu. V., Klyuev N. A., Grandberg I. I. Analogies in thermolysis and mass-spectral fragmentation of tetrazoles (review)	723
Oparin D. A., Melentyeva T. G., Pavlova L. A. Influence of substituents in position 3 on stability and spectral characteristics of phthalium ions	742
Fedorov N. V., Shevchenko M. V., Anisimov A. V., Viktorova Ye. A. Transformations of allylarylsulfoxides under conditions of Pummerer's rearrangement	747
Petrushenko K. B., Turchaninov V. K., Vokin A. I., Ermikov A. F., Frolov Yu. L. Electronic spectra of cation-radicals. Indene heteroanalogues	750
Vysokov V. I., Afanasyeva G. B., Chupakhin O. N., Klyuev N. A. Investigation of heterocyclic quinonimines. 7. Formation of O- and C-derivatives in phenotiazinone-3 reaction with phenolates	753
Sadekov I. D., Abakarov G. M., Panov V. B., Ukhin L. Yu., Garnovskii A. D., Minkin V. I. Synthesis and reactivity of 10-alkylphenotellurazines	757
Maksimenko A. A., Rivkin B. B., Sadekov I. D., Minkin V. I. Synthesis of phenoxatellurin derivatives	769
Trapencier P. T., Kalvin'sh I. Ya., Liepin'sh E. E., Lukevits E. Ya., Bremanis G. A., Yermeyev A. V. Reactions of aziridine-2-carboxylic acid derivatives with aldehydes and ketones	774
Przhevalskii N. M., Kletskii M. Ye., Grandberg I. I., Kostromina L. Yu. Mechanism of the Fisher reaction. Rearrangement of cyclohexanone N-methylphenylhydrazones and N,N'-dimethyl-N-phenyl-N'-(1-cyclohexenyl)hydrazine into 9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazole	779
Lebedev A. T., Sharbatyan P. A., Kazaryan A. G., Sipyagin A. M., Kartsev V. G., Petrosyan V. S. Mass-spectrometric investigation of diazoketone cyclization. 7. Phthalimidoalkyl-α-diazoketones	788
Aleksandrov B. B., Gavrilov M. S., Vakhnin M. I., Shklyayev V. S. Synthesis and tautomerism of 1-substituted 3,3-dialkyl-3,4-dihydroisoquinolines	794
Shekhter O. V., Sergovskaya N. L., Tsizin Yu. S. Reactions of 1-aminomethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline with diethylfumarate	798
Sosonkin I. M., Sheinkman A. K., Vdovkina G. G., Chmilenko T. S., Domarev A. N. On dual reactivity of 1,2-disubstituted dihydro-N-heteroaromatic systems. 6. Electrochemical aromatization of N-acyl derivatives of 2-phenyl-1,2-dihydroquinolines	801
Sheinkman A. K., Chmilenko T. S., Vdovkina G. G., Chernyshov A. I. On dual reactivity of 1,2-disubstituted dihydro-N-heteroaromatic systems. 7. Aromatization of 1-methyl-2-phenyl-1,2-dihydroquinoline by quinoneimines	806
Lopatinskaya Kh. Ya., Skorobogatova Z. M., Sheinkman A. K., Zaritovskaya T. A. On dual reactivity of 1,2-disubstituted dihydro-N-heteroaromatic systems. 8. Aromatization of partially hydrogenated N-acyl derivatives of pyrazoline and quinoxaline	810
Kuz'mina L. G., Grigoryeva L. P., Struchkov Yu. T., Yezhkova Z. I., Zaitsev B. Ye., Zaitseva V. A., Pron'kin P. P. Röntgenostructural and spectroscopic investigation of 1-phenyl-3-methyl-4-(2',4'-dimethylphenylazo)pyrazolone-5	816
Yalandina A. I., Kovalev Ye. G., Lipunova G. N., Bednyagina N. P., Egorova L. G., Popova L. L. Structure and coloring of protonated benzimidazolylformazanes	822
Lopyrev V. A., Larina L. I., Sosonkin I. M., Vakul'skaya T. I., Kalb G. L., Shibanova Ye. F. EPR and polarography of nitroazoles. 5. Investigation of primary stage in electrochemical reduction of 2-substituted 5(6)-nitrobenzimidazoles on rotating platinum disc electrode with ring	827

<i>Kutina N. N., Zhikhareva G. P., Anisimova O. S., Yakhontov L. N.</i> Synthesis and transformations of piperazine-2-carboxylic acid	833
<i>Kuznetsov A. I., Kosmakov V. A., Unkovskii B. V.</i> Heteroadamantanes and their derivatives. 4. Synthesis of 1,3,5-triazaadamantane	837
<i>Osipova T. F., Koldobskii G. I., Ostrovskii V. A., Myznikov Yu. Ye.</i> Tetrazoles. 20. Tetrazolium salts in interphase catalysis	841

LETTERS TO THE EDITOR

<i>Kharchenko V. G., Markova L. I., Kazarinova T. D., Yudovich L. M.</i> Novel pathway in 2-(1,3-diaryl-3-oxopropyl)cyclohexan-1,3-dione reaction with hydroxylamine	846
<i>Tsizin Yu. S., Chernyak S. A., Timoshevskii B. P., Sergovskaya N. L.</i> Reaction of 2-ethoxycarbonyl-1-cyano-1,2-dihydroisoquinoline and 1-methoxycarbonyl-2-cyano-1,2-dihydroquinoline with carboxylic acids	847
<i>Gorshkov A. G., Domnina Ye. S., Mikhaleva A. I., Skvortsova G. G.</i> An unexpected transformation of 1-(2,2,3,3-tetracyano-1-cyclobutyl)pyrrols in methanol	848
<i>Yeremeyev A. V., Piskunova I. P., El'kinson R. S.</i> Novel method of diazocine synthesis	848
<i>Karlivan G. A., Valter R. E., Utinan M. F.</i> Synthesis of 2-amino-5-(3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinon-2-yl)thiazoles	849
<i>Khrustalev V. A., Zelenin K. N., Solod O. V.</i> Condensation of benzimidrazonium iodide with acetylacetone	850
<i>Misljuk O. A., Shibaev V. I., Ponomareva R. P., V'yunov K. A.</i> Decarboxylation of piperazinium mono- and dioxalate	851
<i>Shutalev A. D., Ignatova L. A., Unkovskii B. V.</i> Synthesis of 4,5'-anhydro-3-(2,3-O-isopropylidene-β-D-ribofuranosyl)-4-hydroxyhexahydropyrimidine-2-thione and its transformations in diluted acetic acid	852
<i>Yangibaev S., Yun L. M., Shakhidoyatov Kh. M.</i> Novel method for preparation of 4-oxoquinazoline-2-thiones	853
<i>Zelenin K. N., Malov M. Yu., Bezhan I. P., Khrustalev V. A., Yakimovich S. I.</i> Structure of bis(acylhydrazones) of 1,3-diketones	854
<i>Zelenin K. N., Yershov A. Yu., Bezhan I. P., Khrustalev V. A., Yakimovich S. I.</i> 5-Hydrazinoisoxazolines-2	855

ANNIVERSARIES AND DATES

Centenary of discovery of tetrazoles (<i>Koldobskii G. I., Ostrovskii V. A.</i>)	857
--	-----

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Рига: Зинатне, 1985 (III кв.) — 15 л. — 1 р. 60 к. 1000 экз.

Институтом органического синтеза АН ЛатвССР подготовлен к изданию сборник, содержащий 15 обзорных статей, опубликованных за последние годы в журнале «Химия гетероциклических соединений». Это третий по счету сборник такого рода. Значительная часть обзоров посвящена актуальным теоретическим проблемам химии гетероциклов (влияние гетероатомов на свойства и реакционную способность циклической системы, концепция π-дефицитности, проблема активности и селективности гетероциклов в химических реакциях, общетеоретические вопросы катион-радикалов, π-комплексов и σ-π-комплексов и др.).

В сборнике помещены обзоры, в которых отражены и прикладные проблемы химии гетероциклов (гетероциклы как активные среды лазеров, термотропные жидкие кристаллы, новые лекарственные препараты гетероциклического строения и методы их получения, гетероциклы как ингибиторы ферментов).

В конце сборника приведен полный перечень обзорных статей, опубликованных в журнале «Химия гетероциклических соединений» в 1971—1984 гг., который поможет химикам-гетероциклистам лучше ориентироваться в указанных материалах. Предназначен для научных работников, инженеров-практиков, работающих в области химии гетероциклических соединений.

Заказы направлять по адресу: 226006 Рига, ул. Айзкрауклес, 21, Институт органического синтеза АН ЛатвССР, редакция журнала «Химия гетероциклических соединений».

УДК 543.51:541.115:547.796

Шурухин Ю. В., Кляев Н. А., Грандберг И. И. Аналогии в реакциях термоллиза и масс-спектрометрической фрагментации тетразолов: Обзор. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 723—741. ISSN 0132-6244.

Рассмотрен материал, касающийся аналогий между реакциями термоллиза и масс-спектрометрической фрагментации моно- и дизамещенных тетразолов. Образование продуктов одного и того же элементного состава в этих процессах позволяет предсказать характер и путь химических превращений при нагревании, а также возможный состав пиролизата, используя результаты масс-спектрометрического эксперимента. Табл. 1, ил. 1, библиогр. 75 назв.

УДК 547.726.2:543.422.6:541.132

Опарин Д. А., Мелентьева Т. Г., Пивовар Л. А. Устойчивость и спектральные характеристики 3-метил-3-фенил-1-арилфталиллиевых ионов. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 742—746. ISSN 0132-6244.

Показано, что 3-метил-3-фенил-1-арилфталиллиевые ионы более стабильны, чем 3,3-дифенил-, но менее стабильны, чем 3,3-диметил-1-арилфталиллиевые ионы. Обсуждается влияние заместителей у $C_{(3)}$ и $C_{(1)}$ на устойчивость и спектральные характеристики фталиллиевых ионов. Табл. 2, ил. 1, библиогр. 15 назв.

УДК 547.735'569.2:542.952

Федоров Н. В., Шевченко М. В., Анисимов А. В., Викторова Е. А. Превращение аллил-арилсульфоксидов в условиях перегруппировки Пуммерера. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 747—749. ISSN 0132-6244.

В присутствии уксусной кислоты в условиях перегруппировки Пуммерера аллилфенил-сульфоксид образует α -ацетоксиаллилфенилсульфид и 2-ацетоксиметил-2,3-дигидробензотиофен, аллил-1-нафтилсульфоксид в тех же условиях дает 2-метил-2,3-дигидронафто[1,2-*b*]тиофен-1-оксид. Библиогр. 9 назв.

УДК 543.422:547.753'785.5'787.3

Петрушенко К. Б., Турчанинов В. К., Вокин А. И., Ермаков А. Ф., Фролов Ю. Л. Электронные спектры катион-радикалов. Гетероаналоги индена. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 750—752. ISSN 0132-6244.

Методом наносекундного лазерного фотовозбуждения исследованы электронные спектры поглощения катион-радикалов гетероаналогов индена. На основании данных абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии проведено отнесение полос электронного поглощения катион-радикалов в области 450—650 нм. Табл. 2, ил. 2, библиогр. 8 назв.

УДК 547.869.2'567:543.51

Высоков В. И., Афоняева Г. Б., Чупахин О. Н., Кляев Н. А. Исследование в области химии гетероциклических хинолиминов. 7. Образование О- и С-производных при реакции фенотиазинона-3 с фенолятами. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 753—756. ISSN 0132-6244.

В условиях активации реагента при взаимодействии фенотиазинона-3 с фенолом и м-крезолом получены кроме 2-ароксипроизводных также и продукты С-замещения — 2-оксиарилфенотиазины-3. Табл. 2, библиогр. 10 назв.

УДК 547.869.7.07

Садеков И. Д., Абакаров Г. М., Панов В. Б., Ухин Л. Ю., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Синтез и реакционная способность 10-алкилфенотеллуразинов. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 757—768. ISSN 0132-6244.

Взаимодействием N-алкил-2,2'-диптиридинфениламинов с двуводистым теллуром синтезирован ряд производных новой гетероциклической системы — фенотеллуразина. 10-Алкилфенотеллуразины легко переходят в производные, содержащие тетра- и трехкоординированный атом теллура, образуют комплексы с солями металлов и карбонилхлоридом родия (I), вступают в реакции бромирования и нитрования, образуя 3,7-дибром- или 3-нитро-, 3,7-динитро- и 1,3,7,9-тетранитропроизводные. Табл. 2, ил. 3, библиогр. 34 назв.

УДК 546.24:547.594.3.07

Максименко А. А., Ривкин Б. Б., Садеков И. Д., Минкин В. И. Синтез производных феноксателлурина. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 769—773. ISSN 0132-6244.

Взаимодействие этиолацетата димедона с тетрахлоридом теллура приводит к производным октагидрофеноксателлурина. Этиолацетаты циклогексанола и метилэтилкетона при реакции с тетрахлоридом теллура или арилтеллуртрихлоридами дают соответствующие арилтеллуртрихлориды и диорганителлурдихлориды. Библиогр. 20 назв.

УДК 547.717'298.61'288:543.422.25

Трапезницер П. Т., Калвинш И. Я., Липиньш Э. Э., Лукевич Э. Я., Бреманис Г. А., Гремеев А. В. Реакции производных азиридин-2-карбоновой кислоты с альдегидами и кетонами. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 774—778. ISSN 0132-6244.

Взаимодействием 2-метоксикарбонилазиридина с гидразином или алкилгидразинами получены гидразиды азиридин-2-карбоновой кислоты, которые с кетонами образуют 2,2-дизамещенные 1,3,4-триазабицикло[4.1.0]гептан-5-оны. С альдегидами получены соответствующие гидразоны. Взаимодействием амида и метилового эфира азиридин-2-карбоновой кислоты с альдегидами получен ряд азиридинокарбинолов. Табл. 2, библиогр. 9 назв.

УДК 547.759.2'3'556.8'594:541.124'127:543.422.6

Пржевальский Н. М., Клецкий М. Е., Грандберг И. И., Костромина Л. Ю. Механизм реакции Фишера. Перегруппировка N-метилфенилгидразона циклогексанона и N,N'-диметил-N-фенил-N'-(1-циклогексенил)гидразина в 9-метил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 779—787. ISSN 0132-6244.

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика термической и кислотнo-катализируемой реакции Фишера на примере N-метилфенилгидразона циклогексанона и N,N'-диметил-N-фенил-N'-(1-циклогексенил)гидразина. Показано, что стадия образования углерод-углеродной связи в этой реакции протекает по механизму [3,3]-сигматропного сдвига. Указанный вывод подтвержден MINDO/3-расчетами перегруппировки модельного дивинилгидразина. Табл. 2, ил. 2, библиогр. 36 назв.

УДК 543.51:547.284.5'467

Лебедев А. Т., Шарбатян П. А., Казарян А. Г., Сипягин А. М., Карцев В. Г., Петросян В. С. Масс-спектрометрическое изучение реакции циклизации диазокетонa. 7. Фталимидоалкил- α -диазокетонa. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 788—793. ISSN 0132-6244.

Молекулярные ионы фталимидоалкил- α -диазокетонa, образующиеся в газовой фазе под электронным ударом, элиминируют молекулу азота и перегруппировываются по механизму Вольфа в ионы кетенового строения. Альтернативный процесс внутримолекулярной гетероциклизации не протекает. Исследован механизм распада ионов $[M-N_2]^+$. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения установлено строение некоторых заряженных фрагментов, образующихся при распаде фталимидного ядра. Табл. 2, библиогр. 14 назв.

УДК 547.833.3'07:541.623:543.422.25

Александров Б. Б., Гаврилов М. С., Вахрин М. И., Шкляев В. С. Синтез и таутометрия 1-замещенных 3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолинов. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 794—797. ISSN 0132-6244.

Получен ряд этиловых эфиров 3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолин- $\Delta^1(2H)$ - α - α -алкилуксусной кислоты. Показано влияние замещения водорода в α -положении на алкильные радикалы на таутомерное равновесие азометил—енамин. Табл. 3, библиогр. 8 назв.

УДК 547.833.3'863.07

Шехтер О. В., Сергoвская Н. Л., Цизин Ю. С. О реакции 1-аминометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 798—800. ISSN 0132-6244.

Взаимодействие 1-аминометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты протекает по обоим возможным направлениям и приводит к образованию смеси 3-карбэтоксиметил-4-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a]изохинолина и изомерного 4-карбэтоксиметил-3-оксо-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a]изохинолина. Библиогр. 5 назв.

УДК 547.831.3'832.5'752:541.138.2

Сосонкин И. М., Шейнкман А. К., Вдовкина Г. Г., Чмиленко Т. С., Домарев А. Н. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных дигидро-N-гетероароматических систем. 6. Электрохимическое окисление N-ацильных производных 2-фенил-1,2-дигидрохинолинов. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 801—805. ISSN 0132-6244.

Исследование электрохимического окисления 1-ацил-2-фенил-1,2-дигидрохинолинов показало, что распад их катион-радикалов протекает с отщеплением ацильной группы в виде радикала и приводит к образованию соответствующих протонированных арилхинолиниевых катионов. Табл. 2, библиогр. 14 назв.

УДК 547.567.5'831.3:543.422.25'4

Шейнкман А. К., Чмиленко Т. С., Вдовкина Г. Г., Чернышев А. И. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных дигидро-N-гетероароматических систем. 7. Ароматизация 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина хинониминами. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 806—809. ISSN 0132-6244.

При ароматизации 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина замещенными хинониминами образуются соли 1-метил-2-фенилхинолинииевого катиона и неустойчивых анионных гидридных σ -комплексов, далее перегруппировывающихся в иминильные анионы. Для сравнения в условиях реакции Яновского получены неизвестные ацетонильные σ -комплексы хинониминa. Табл. 1, библиогр. 18 назв.

УДК 547.861.3'863.13'866:543.422'5'52

Лопатинская К. Я., Скоробогатова З. М., Шейнкман А. К., Заритовская Т. А. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных дигидро-N-гетероароматических систем. 8. Ароматизация N-ацильных частично гидрированных производных пиразина и хиноксалина. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 810—815. ISSN 0132-6244.

Проведена ароматизация N-мoйo- и N,N-диацильных 2,3-диндолилзамещенных 1,2-дигидро- и 1,2,3,4-тетрагидропиразинов и хиноксалинов с помощью трифенилметилперхлората и перхлората 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиния. Получены неизвестные ранее перхлораты N-ацилхиноксалиниевых катионов. Табл. 1, библиогр. 15 назв.

Кузьмина Л. Г., Григорьева Л. П., Стручков Ю. Т., Ежкова З. И., Зайцев Б. Е., Зайцева В. А., Пронкин П. П. Рентгеноструктурное и спектральное исследование 1-фенил-3-метил-4-(2',4'-диметилфенилазо)пиразолона-5. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 816—821. ISSN 0132-6244.

Определены кристаллическая и молекулярная структуры 1-фенил-3-метил-4-(2',4'-диметилфенилазо)пиразолона-5. В кристалле молекула существует в гидрозонной таутомерной форме, о чем свидетельствует как локализация атома водорода при атоме N₍₄₎ азогруппы, так и найденные длины связей в пиразольном фрагменте. Пиразольный цикл плоский в пределах 0,01 Å, заместители практически копланарны этой плоскости. Фенильные кольца C₍₁₁₎—C₍₁₆₎ и C₍₂₁₎—C₍₂₆₎ повернуты из плоскости пиразолона и плоскости C₍₂₁₎N₍₄₎N₍₃₎ на 9,4 и 9,2°, что свидетельствует о сопряжении бензольных колец с центральным фрагментом молекулы. В молекуле существует внутримолекулярная водородная связь NH...O, замыкающая практически плоский шестичленный цикл. Расстояния N...O 2,77(1), H...O 2,14 Å, угол при атоме водорода H(N₍₄₎) 131°. Спектральные данные и расчет по методу ППП согласуются с рентгеноструктурными данными. Табл. 4, ил. 2, библиогр. 12 назв.

УДК 547.556.9:785.5:541.651

Яаодина А. И., Ковалев Е. Г., Липунова Г. Н., Беднягина Н. П., Егорова Л. Г., Попова Л. Л. Строение и цветность протоимранных форм бензимидазолилформазанов. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 822—826. ISSN 0132-6244. Проведено спектроскопическое исследование строения и цветности бензимидазолилформазанов. Определены константы основности этих соединений. На основании квантово-механических расчетов электронных спектров сделано предположение о хелатной структуре солей несимметричных бензимидазолилформазанов. Табл. 1, ил. 2, библиогр. 10 назв.

УДК 543.253:547.785.5+311.16

Лопырев В. А., Ларина Л. И., Сосонкин И. М., Вакульская Т. И., Калб Г. Л., Шибанова Е. Ф. ЭПР и полярография нитроазолов. 5. Изучение первой стадии электрохимического восстановления 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола с помощью аращающегося дискового платинового электрода с кольцом. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 827—832. ISSN 0132-6244.

С помощью вращающегося платинового дискового электрода с кольцом изучено электрохимическое восстановление 2-замещенных 5(6)-нитробензимидазола [R=N(CH₃)₂, OC₂H₅, OCH₃, H, COCH₃, CF₃, CN] на платиновом диске в ацетонитриле и окисление их анион-радикалов на кольце. Показано, что в процессе электрохимического восстановления указанных соединений образуется молекулярный водород за счет бимолекулярной реакции двух первичных анион-радикалов. Приведены корреляции электрохимических данных ($E_{1/2}^A$, $E_{1/2}^K$, i_{ar} , n) для изученных соединений с константами заместителей σ_I , σ_R , σ' (радикал-стабилизирующий фактор). Показано, что индукционный и резонансный эффекты заместителей оказывают примерно равновесное влияние на величины $E_{1/2}^A$, а все остальные параметры зависят преимущественно от резонансного эффекта. Табл. 3, ил. 2, библиогр. 18 назв.

УДК 547.861.3.07:542.954

Кутина Н. Н., Жихарева Г. П., Анисимова О. С., Яхонтов Л. Н. Синтез и превращения пиперазин-2-карбоновой кислоты. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 833—836. ISSN 0132-6244.

Разработан метод синтеза дигидрохлорида метилового эфира пиперазин-2-карбоновой кислоты (общий выход 46%) и дигидрохлорида пиперазин-2-карбоновой кислоты (общий выход 36%) из этилендиамина через N,N'-ди(трифторацетил)этилендиамина и метиловый эфир N,N'-ди(трифторацетил)пиперазин-2-карбоновой кислоты. Синтезированы соответствующие N,N'-динитропроизводные. Библиогр. 5 назв.

УДК 547.853.5:859:541.942:958.07

Кузнецов А. И., Космаков В. А., Унковский Б. В. Гетероадамантаны и их производные. 4. Синтез 1,3,5-триазаадамантана. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 837—840. ISSN 0132-6244.

Восстановлением 7-нитро-1,3,5-триазаадамантана гидразингидратом в присутствии никеля Ренея получены 7-гидроксиламино- и 7-амино-1,3,5-триазаадамантан, из которого заместительным дезаминированием синтезированы 7-хлор-, 7-бром- и 7-тиоцианато-1,3,5-триазаадамантаны. Десульфуризацией 7-тиоцианато-1,3,5-триазаадамантана в присутствии скелетного никеля получен 1,3,5-триазаадамантан. Библиогр. 13 назв.

УДК 547.796.1:542.943.7

Осипова Т. Ф., Колдобский Г. И., Островский В. А., Мызников Ю. Е. Тетразолы. 20. Соли тетразолия в межфазном катализе. — Химия гетероциклических соединений, 1985, № 6, с. 841—845. ISSN 0132-6244.

Показано, что окисление замещенных триарилформазанов перманганатом калия в двухфазной системе органический растворитель—вода в присутствии каталитических количеств тетрабутиламмонийбромидов приводит к солям тетразолиев, которые являются катализаторами межфазного переноса в реакциях окисления, алкилирования и образования сложных эфиров. Изучены коэффициенты распределения ряда солей триарилтетразолиев в системе хлористый метилен—вода и хлороформ—вода. На основании данных по коэффициентам распределения сделан вывод о меньшей каталитической активности хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия по сравнению с бромидом 2,5-дифенил-3-(*m*-нитрофенил)тетразолия. Табл. 2, библиогр. 12 назв.