

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Химия ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1988 • 3 (249)

289—432

Март

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

РИГА



ЗНИАТНЕ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Художники-оформители:

П. Г. Красневич-Краснецкая, М. С. Зиемеле, Л. Ф. Путныня

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

Издательство «Зинатне»: 226530 Рига,
ул. Тургенева, 19, комн. 1112, тел. 22-62-60
Редакция всесоюзных журналов

Зав. редакцией *С. Г. Бажанова*
Редакторы *Т. Р. Даркшевич, Т. В. Бетеева*
Технический редактор *Э. Э. Высоцка*
Корректоры *О. И. Гронда, Л. А. Дмитриева*

Сдано в набор 08.12.87. Подписано в печать 14.03.88. ЯТ 05197. Формат бумаги 70×108^{1/16}. Высокая
печать. 12,6 усл. печ. л., 12,76 усл. кр.-отт., 13,11 уч.-изд. л. Тираж 1009 экз. Заказ 1622-4. Отпе-
чатано в типографии «Циня» Государственного комитета Латвийской ССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли, 226424 ГСП, Рига, ул. Блаумана, 38/40.

© Издательство «Зинатне», «Химия гетероциклических соединений», 1988 г.

УДК 547.811.04(047)

У. Г. Ибатуллин, А. А. Геворкян

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 3,6- И 5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНОВ

(ОБЗОР)

В обзоре обобщены реакции 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов, обусловленные наличием двойной и простой эфирной связей.

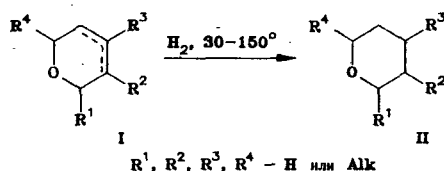
Благодаря успехам органического и нефтехимического синтеза в последние десятилетия стали доступными такие циклические эфиры, как 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пираны (ДГП) [1—5]. Это стимулировало интенсивные поиски в области химии ди- и тетрагидропиранов и привело к разработке новых синтезов природных соединений (лимонная кислота, *цис*-гексен-3-ол-1, розеокид и др.) и их аналогов, обладающих ценными свойствами. ДГП могут служить удобными полупродуктами для органического синтеза. Однако, за исключением обзора [6], отсутствуют работы, обобщающие свойства этих соединений.

Настоящий обзор охватывает практически все известные реакции ДГП (не включены данные по 2-алкокси-, окси-, карбоксипроизводным и пиронам), которые условно классифицированы следующим образом: присоединение по двойной связи и изомеризация, окислительные превращения и реакции, сопровождающиеся раскрытием цикла.

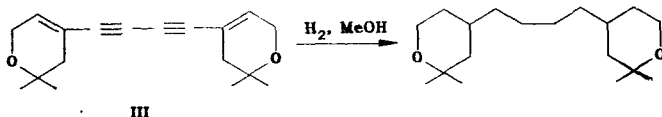
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Гидрирование ДГП осуществляют как в жидкой, так и в газовой фазе с использованием обычных (Pt, Pd, Ni) катализаторов.

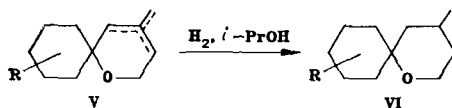
Алкилзамещенные ДГП I достаточно гладко гидрируются в II (76—95%) на никеле Ренея в эфире [7, 8], в этаноле [9, 10] или без растворителя [1].



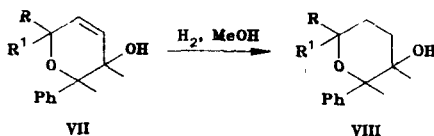
Полиненасыщенный диэфир III практически полностью гидрируется (95%) при использовании Ni, модифицированного 5% Mo [11].



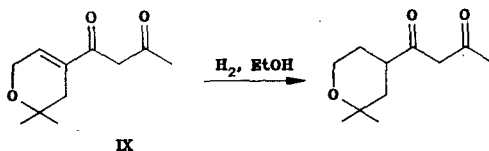
Аналогичные результаты получены при гидрировании 2,2-диметил-4-винилэтинил-3,6-дигидропирана на Pt_2O [12]. С количественным выходом образуется 4-метилтетрагидропиран (IV) из промышленной пирановой фракции при 120—180°C и атмосферном давлении на Ni/Cr_2O_3 [13] и Pd/C (0,5% Pd) при 150—250°C [14]. Увеличение содержания Pd до 5% и повышение давления позволяют проводить реакцию при комнатной температуре (86%) [15]. При гидрировании спиропроизводных V на таком же катализаторе заметно влияние стерических факторов — выход продуктов VI существенно падает, если $R \neq H$ или $R \neq Me$ [16].



Функциональные производные ДГП в условиях гидрирования ведут себя аналогично другим замещенным олефинам. Ряд примеров иллюстрирует возможность селективного присоединения H_2 к двойной связи ДГП. В синтезе 2-ацетонил-4-метилтетрагидропирана использован Pd/C [17, 18], а $Pd/CaCO_3$ применен в синтезе 2-трифторметил-4-метил- (98%) [19] и ряда гидрокситетрагидропиранов VIII [20] из соответствующих ДГП VII.

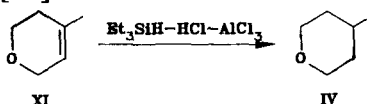


Сходные результаты получены и при гидрировании на Pt_2O 4,5-диметил-2-трихлорметил-3,6-дигидропирана (96%) [21] и бутандиона IX (75%) [22].

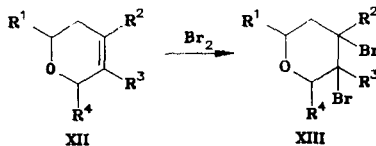


При использовании металлической Pt ДГП-цикл может разрываться по связи $C-O$. Например, из 5,6-дигидропирана (X) наряду с тетрагидропираном (34%) образуется амиловый спирт (38%) [23], а из 4-метил-5,6-дигидропирана (XI) — смесь углеводов [13].

Альтернативой каталитической реакции олефинов с H_2 является ионное гидрирование. Однако в случае эфира XI выход соединения IV не превышал 30–40%, что обусловлено снижением относительной реакционной способности двойной связи за счет комплексообразования $AlCl_3$ с гетероатомом [24].



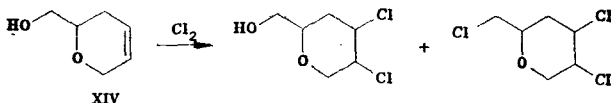
Описано галогенирование, в частности бромирование, ДГП [21, 25–27]. Замещенные олефины XII гладко реагируют с Br_2 (90–97%) при температуре $0...-70^\circ C$ в обычных галогенсодержащих растворителях.



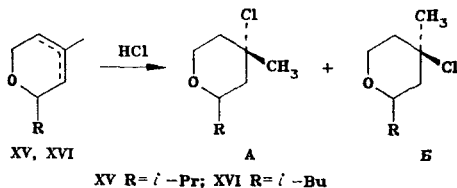
$R^1, R^2, R^3, R^4 = H, Alk$, ди- и тригалогеналкил, алкенил

Такие условия благоприятны для образования *транс*-дибромидов, которые должны существовать в виде пространственных изомеров. Однако в указанных работах стереохимические аспекты реакции не обсуждаются.

Хлор в реакциях с ДГП более активен, поэтому не удивительно, что из соединения XIV наряду с дихлоридом получается трихлорид [28].

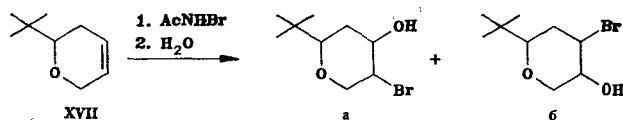


В литературе описаны примеры взаимодействия ДГП и с другими галогенсодержащими реагентами. Так, гидрохлорирование 4-метил-2-изопропил- и 2-изобутилдигидропиранов (XV и XVI) [2, 29] протекает по правилу Марковникова и приводит к смеси (80%) пространственных изомеров А и Б с преобладанием первых.



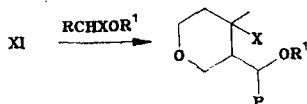
В том и в другом случае R занимает преимущественно экваториальное положение, чем и объясняется отсутствие еще двух возможных изомеров.

Региоселективно протекает взаимодействие N-бромацетамида с соединением XVII в водном диоксане, соотношение а:б=9:1 [30, 31].



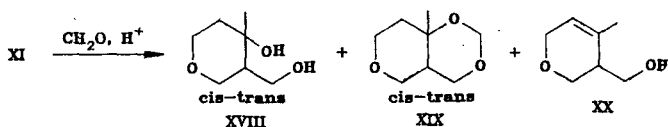
Аналогичным образом реагирует соединение X с *трет*-бутилгипохлоритом [32]. Исключительно 3-бром-4-гидроксипроизводное образуется из 2,6-диметил-3-карбокси-5,6-дигидропирана и KBrO₃, что объясняется наличием электроноакцепторного заместителя у двойной связи [33, 34].

α -Галогенэфиры присоединяются по двойной связи в присутствии ZnCl₂ [35]. Образующиеся аддукты (66—93%), по-видимому, представляют собой смесь стереоизомеров.

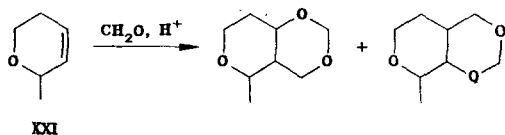


R, R' = Alk, циклоалкил; X = Cl, Br

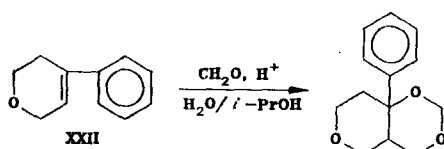
ДГП взаимодействуют с формальдегидом в кислой среде по реакции Принса [36], давая обычно смесь продуктов, состав которой зависит от соотношения реагентов. Например, *цис*-,*транс*-диолы XVIII преобладают (53%) при соотношении XI:CH₂O=1:2, а триоксадекалины XIX (44%) — при соотношении 1:4. При избытке олефина (4:1) возрастает выход спирта XX [37].



Дигидропираны XI [13] и X [38] реагируют с CH₂O и в уксусной кислоте с образованием смеси моно- и диацетатов, но с низким выходом. Триоксадекалины типа XIX получают в качестве основного продукта реакции при взаимодействии соединения XI с ацетальдегидом, причем *транс*-изомер доминирует (11:1) [37]. Смесь 6- и 9-метил-1,3,7-триоксадекалинов образуется в реакции 2-метил-5,6-дигидропирана (XXI) с CH₂O с суммарным выходом 42% [37].

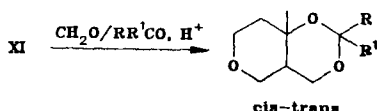


Соотношение изомеров (1:1) свидетельствует о равной вероятности электрофильной атаки по $C_{(3)}$ и $C_{(4)}$, что характерно и для других симметричных олефинов, например для X [39]. При взаимодействии эфира XXII с CH_2O был выделен только *цис*-10-фенил-1,3,7-триоксадекалин [40].



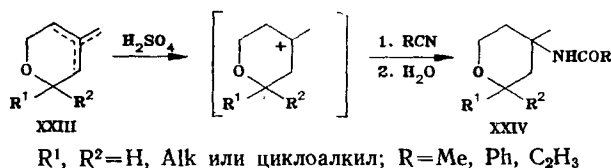
Этот результат противоречит общепринятому карбоний-ионному механизму реакции Принса, но предположение авторов о преимущественном образовании *цис*-, *транс*-диолов по аналогии с дигидропираном XI не доказано экспериментально.

В зависимости от размера заместителей меняется соотношение *цис*-, *транс*-изомеров от 1:11 ($R=H$, $R^1=Me$) до 11:1 ($R=H$, $R^1=C_6H_{13}$) или 8:1 ($R=C_5H_{11}$, $R^1=Me$) при взаимодействии соединения XI с алифатическими альдегидами [41] и кетонами [42] в сопряженной реакции Принса.



Эти результаты авторы объясняют большей термодинамической устойчивостью *цис*-триоксадекалинов, существующих в виде двух конформеров, с увеличением размеров заместителей. Выход ацеталей составляет 12—58%, кеталей — 5—20%.

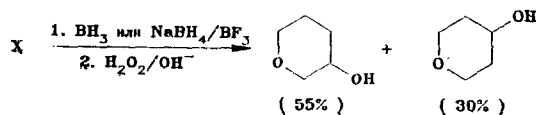
Двойная связь в эфирах XXIII достаточно активна для того, чтобы эти соединения могли участвовать в реакции Риттера.



Выход соответствующих амидов XXIV (45—65%) мало зависит от объема заместителей в α -положении [43], хотя экранирование гетероатома должно облегчать протонирование двойной связи и образование карбокатионов. По-видимому, это обусловлено тем, что реакция осуществляется в условиях термодинамического контроля. Аналогичные результаты получаются и при использовании соединения XI [44]. При замене серной кислоты трифторуксусной выход продуктов реакции снижается до 30% [43].

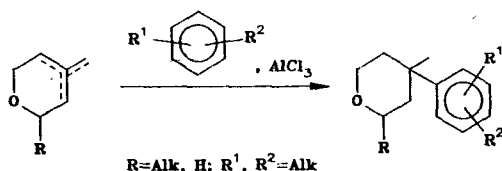
Кислотная гидратация ДГП, по-видимому, не имеет препаративного значения, так как выход соответствующих пиранолов не превышает 30% [45, 46]. Исключение составляет 4-метокси-5,6-дигидропиран, но практически количественно образующийся при его гидролизе полукеталь сразу же превращается в γ -пирон [47].

Гидроборирование позволяет получать спирты из олефинов «против» правила Марковникова. Реакция протекает однозначно при наличии заместителя у двойной связи, например, алкильного, как в случае 2,4-диметил-5,6-дигидропирана [48]. Во всех остальных случаях получается смесь изомерных пиранолов [2, 49].

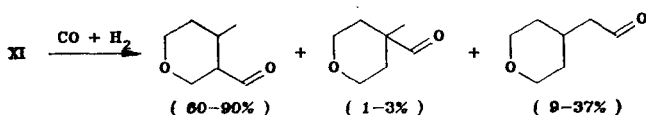


Эфир XI взаимодействует с уксусной кислотой в присутствии сильнокислого ионита с образованием 4-ацетокси-4-метилтетрагидропирана [50].

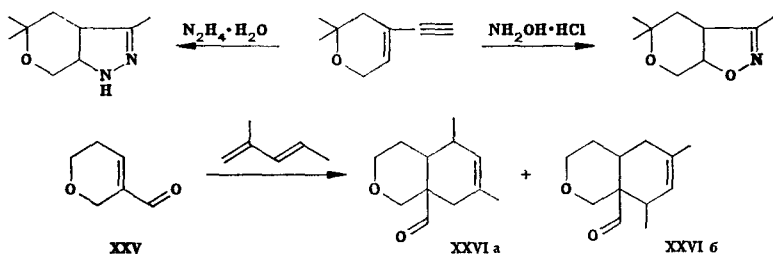
ДГП легко алкилируют ароматические соединения в условиях реакции Фриделя—Крафтса (48—78%) [51].



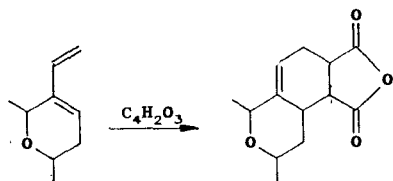
Гидроформилирование эфира XI в присутствии Rh-катализатора приводит к смеси продуктов с преобладанием ожидаемого 4-метил-3-формилтетрагидропирана, а образование 4-формилметилтетрагидропирана явно обусловлено предварительной изомеризацией соединения XI в 4-метилтетрагидропиран [52].



При наличии системы сопряженных связей в ДГП их можно использовать для получения новых циклов. Например, 2,2-диметил-4-этинил-3,6-дигидропиран при взаимодействии с гидразином [53] и гидроксил-амином [54] образует производные пиразола и оксазола, а соединение XXV при взаимодействии с 2-метилпентадиеном-1,3 — аддукты XXVIa и XXVIb по схеме диенового синтеза (68%) [55].

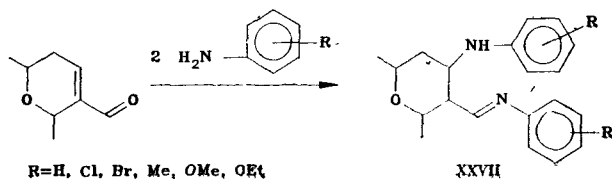


Такие ДГП могут служить диеновым компонентом, в частности в реакции с малеиновым ангидридом [56].

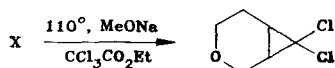


При наличии в молекуле ДГП других реакционных центров возможны внутримолекулярные превращения. Например, при нагревании 6-трифторметил-6-нитродифторметил-5,6-дигидропиранов были получены производные диоксазолинов (15—84%) [57].

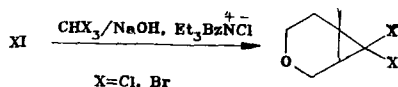
Возможны независимые реакции по двум центрам ДГП [58, 59]. Так, из димера кротонового альдегида и ариламинов были синтезированы иминоамины XXVII.



Реакции карбенов с ДГП впервые были описаны около 20 лет назад. Ожидаемый аддукт дихлоркарбена с дигидропираном X образуется с выходом 25% [60].

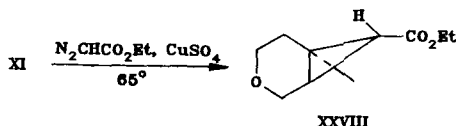


Дибромкарбен, генерированный в системе $\text{CHBr}_3-t\text{-BuOK}$, дает лучшие результаты при взаимодействии с эфиром XI (57%) [61]. В условиях межфазного катализа выход продуктов повышается до 71—74% [62].

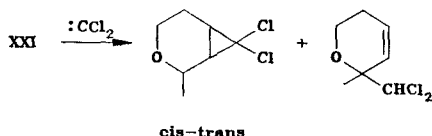


При взаимодействии соединения XV с дихлоркарбеном можно было ожидать образования *цис*-, *транс*-изомеров, однако в работе [62] получен один продукт реакции (78%). По-видимому, заместитель в аллильном положении создает определенные препятствия для атаки карбена по двойной связи. В этом случае предпочтительней образование *транс*-изомера.

Реакция эфира XI с карбэтоксикарбеном приводит, главным образом (83%), к *экзо*-аддукту XXVIII [61].



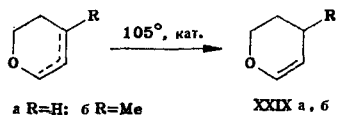
Очень низкий выход продуктов наблюдается при взаимодействии соединения XI с метоксикарбеном [61], что, по-видимому, обусловлено недостаточной активностью последнего. При взаимодействии вещества XXI с дихлоркарбеном получается смесь *цис*-, *транс*-7,7-дихлор-2-метил-3-оксацикло[4.1.0]гептанов и 2-дихлорметил-2-метил-5,6-дигидропирана в соотношении 1 : 5,7 : 3,3 [63].



Образование продукта внедрения по связи C—H, по всей вероятности, объясняется предварительной координацией дихлоркарбена по гетероатому.

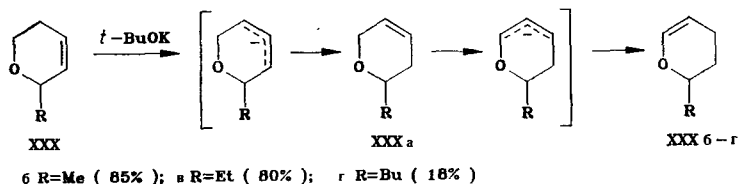
Изомеризация ДГП включает реакции, сопровождающиеся перемещением двойной связи.

При нагревании эквимолярной смеси 5,6- и 3,4-дигидропиранов в токе азота в присутствии комплекса $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ содержание эфира XXIXa возрастает до 90% [64].



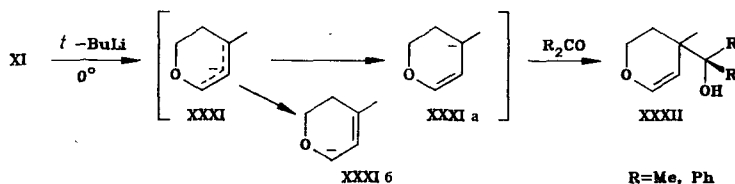
На таком же катализаторе при более высокой температуре с выходом 92% образуется эфир XXIXb из соединения XI [65]. Хорошей изомеризирующей системой является смесь $\text{Fe}(\text{CO})_5-\text{NaOH}$. Выход вещества XXIXb достигает 90% в расчете на превращенный эфир XI при 180°C [66]. Однако позже эти данные не удалось воспроизвести (59—65%) [67]. Изомеризация ДГП может быть осуществлена в присутствии Ni_3As_2 под давлением H_2 , содержащего CO [68]. По-видимому, CO и H_2 нужны в этой реакции для преобразования катализатора в активную

форму (карбонилы никеля). *трет*-Бутилат калия с высокой селективностью (89%) перемещает двойную связь в ДГП в винильное положение, хотя и с умеренным выходом (48%) [69]. Для подобного превращения использовали также просто избыток основания, но реакция продолжалась 5 ч вместо 1 ч [70]. Очень интересно протекает изомеризация 2-алкилпроизводных XXX. Оказалось, что в результате двойной аниотропной перегруппировки через промежуточный ДГП XXXa образуются главным образом виниловые эфиры XXXб—г.



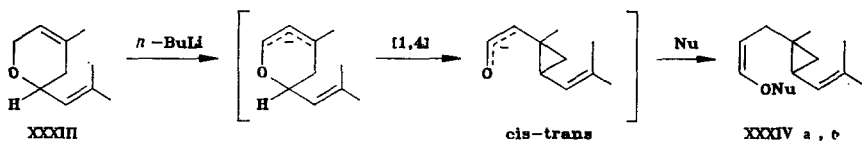
По мнению авторов, это обусловлено влиянием донорных свойств заместителей R, которые затрудняют отрыв протона из положения 2 соединения XXX [70].

Схема образования пиранолов XXXII из эфира XI также включает предварительную перегруппировку аллильного аниона XXXI в XXXIa [71].



Однако низкий выход пиранола XXXII (16%) и общие соображения об относительной стабильности карбанионов XXXIa,б не позволяют считать указанное направление реакции единственно возможным.

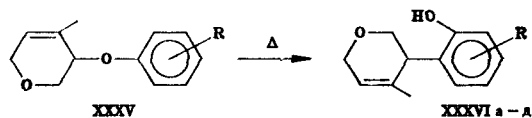
Карбанионы аллильного типа образуются и при действии *n*-BuLi на соединение XXXIII. Но несмотря на более мягкие условия реакции (-27°C) в результате [1,4]-сигматропной перегруппировки ДГП цикл расщепляется и при добавлении нуклеофильных реагентов (As_2O , Me_3SiCl) это приводит к смеси *цис*-,*транс*-циклопропилвиниловых эфиров XXXIVa,б (соотношение а : б = 3 : 2) с выходом 60–80%.



В отсутствие заместителя в α -положении к гетероатому ДГП-цикл более устойчив, поэтому из эфира X в аналогичных условиях образуются продукты реакции за счет как перемещения двойной связи в цикле, так и его разрыва в виде сложной смеси [72].

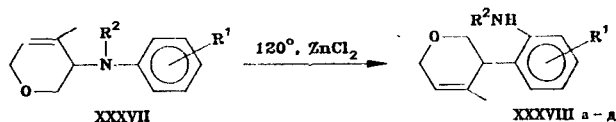
Описанные в работе [70] условия изомеризации оказались непригодными для эфира XI (3%) и его пентаметиленпроизводного [67]. Превращение XI на кальций-фосфатном катализаторе в эфир с экзотической двойной связью — 4-метилтетрагидропиран — также протекает с очень низким выходом [73].

Описаны примеры перегруппировки Кляйзена ариловых эфиров [74] и анилинов [75] ДГП-ряда. Перегруппировка эфиров XXXV в соответствующие фенолы XXXVIa—д осуществляется термически при кипячении в *N,N*-диметил(или дибутил)анилине [74].



а R=H; б R=NO₂; в R=о-Cl; г R=I; д R=о,о-ди-Ме

Анилины XXXVII также гладко перегруппировываются при нагревании в нитробензоле, но только в присутствии катализатора ZnCl₂ [75].



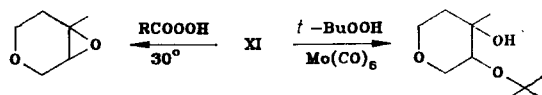
а R¹=R²=H; б R¹=Me, R²=H; в R¹=о,о-ди-Ме, R²=H; г R¹=H, R²=Me; д R¹=H, R²=Et

В том и другом случае перегруппировка происходит в *орто*-положение, а если оно занято — в *пара*-положение (XXXVIIIв, XXXVIд).

В целом ДГП в реакциях по двойной связи ведут себя подобно другим циклоолефинам, но в ряде случаев наличие гетероатома осложняет ход реакции, что необходимо учитывать при планировании синтезов с их участием.

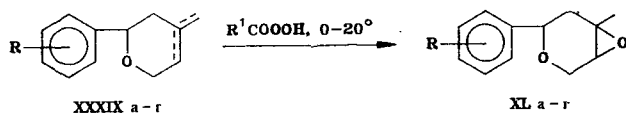
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция Прилежаева в случае взаимодействия надбензойной кислоты с олефинами X и XI приводит к ожидаемым эпоксидам с выходом 66—77% [32]. При использовании мононадфталевой кислоты результаты практически те же, а гидропероксидное окисление соединения XI сопровождается расщеплением эпоксидного цикла [13].



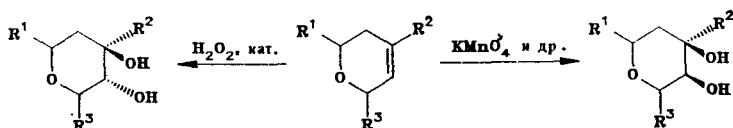
В отличие от соединения XI реакция эфира XXI с мононадфталевой кислотой приводит к смеси *цис*-, *транс*-2-метил-3,4-эпокситетрагидропиранов (13:87), причем соотношение изомеров практически выравнивается при использовании надбензойной кислоты (55:45) [13]. Аналогичные результаты получены при эпексидировании вещества XVII надбензойной [31] и *мета*-хлорнадбензойной кислотами [30].

При взаимодействии смеси 2-арилпроизводных XXXIX с надбензойной или мононадфталевой кислотой эпоксиды XLa—г образуются только из эфиров с двойной связью в цикле (42—50%) вследствие значительно меньшей реакционной способности изомерных им 2-арил-4-метилтетрагидропиранов [76].



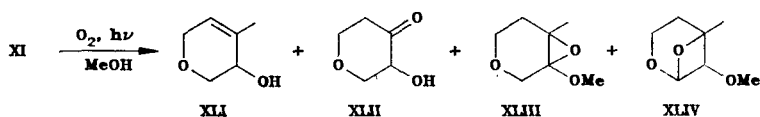
а R=H; б R=м-Br; в R=о-OH; г R=р-ОМе

Гидроксилирование ДГП можно проводить стереоселективно, варьируя условия реакции. При использовании H₂O₂ в присутствии катализаторов (НСООН, оксиды, кислоты или соли тяжелых металлов) преимущественно образуются *транс*-диола [77]. Применение таких реагентов, как KMnO₄, H₂O₂—*t*-BuOH, OsO₄—*t*-BuOOH — ацетон, OsO₄—Py, приводит к *цис*-диолам [78].



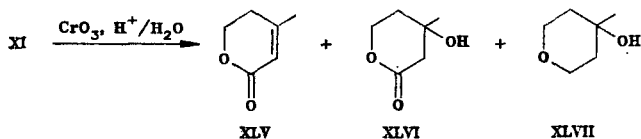
С помощью щелочных растворов KMnO_4 окисляют соединения X [80], XI [77, 78], 2,6-диметил- [79], 2,4-диметил- [81] и 2,4,6-триметил-5,6-дигидропираны [82]. Выход *цис*-диолов колеблется от 14 до 62%. Лучшие результаты были получены при использовании системы OsO_4 — Py [78]. Однако окисление KMnO_4 не всегда останавливается на стадии образования диолов. Например, из 2,2,3,6,6-пентаметил-5,6-дигидропирана была получена только смесь щавелевой и уксусной кислот [83], что свидетельствует о глубокой деградации молекулы.

Ряд работ посвящен окислению олефинов XI кислородом в присутствии инициаторов и при облучении. Во всех случаях образуются гидропероксиды, которые затем восстанавливают обычными приемами. К сожалению, данные по окислению ДГП зачастую противоречивы, что, по-видимому, объясняется их патентным характером. Например, в работе [84] получена смесь пиранолов XLI, XLII и эпоксида XLIII, а в работе [85] вместо последнего — соединение XLIV (отношение *экзо* : *эндо* = 74 : 26).



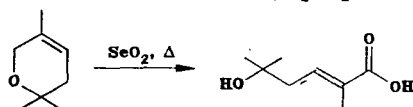
Почти такая же смесь продуктов реакции (XLI:XLII:XLIII = 27:14:58) образуется при использовании инициаторов (Bz_2O_2 , *t*-BuOOH и др.) [86]. Отмечено [87], что фотоокисление приводит только к пиранолам XLI и XLII (75:25), а реакция с азобисбутиронитрилом в MeOH — к стереоизомерам XLIV (4:1).

При окислении соединения XI с использованием тетрафенилпорфириновых комплексов кобальта образуется 3-метилпентадиен-2,4-аль. Реакцию можно проводить в H_2O [88, 89] или в алифатических спиртах [90]. В последнем случае получают полуацетали и ацетали. 6-Замещенные пираны-2 можно синтезировать фотоокислением соответствующих ДГП в толуоле [91]. Часто в качестве окислителя используют соединения хрома. С помощью *трет*-бутилхромата в CCl_4 или CrO_3 в растворе серной кислоты удалось получить лактон XLV [92]. По другим данным в последнем случае образуется смесь веществ XLV, XLVI и XLVII, 8:62:30, с общим выходом 32% [93].



Аллильное окисление хлорхроматом пиридина в CH_2Cl_2 протекает более однозначно. Так, из соединений X, XI, 3-метил(этил)-3,6- и 5,6-дигидропиранов получены соответствующие пираны-2 с выходом 60—85% [94].

Окисление 2,2,5-триметил-3,6-дигидропирана SeO_2 в водном диоксане сопровождается раскрытием цикла (71%) [95].

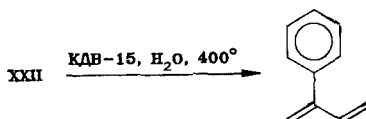


По-видимому, окислительные реакции ДГП являются одними из наиболее интересных в синтетическом плане, хотя зачастую их селективность не высока.

РЕАКЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

Известны различные реакции, сопровождающиеся раскрытием ДГП-цикла: термические, каталитические, в паровой и жидкой фазе, под действием кислотных и основных агентов.

Термическое расщепление ДГП обычно рассматривают как ретродиеновую реакцию, приводящую к соответствующим карбонильным соединениям и диенам. Так, из соединения XI образуются CH_2O и изопрен [96], из 2,6-диметил-3,6-дигидропирана (XLVIII) — ацетальдегид и пиперилен [97]. Известны и каталитические варианты этой реакции с использованием силикагеля [98, 99], алюмосиликата [100], кальцинированных [101] или цеолитных контактов с различными добавками [102]. При пиролизе (480—850°C) 3-формильного производного XLVIII образуется сложная смесь продуктов реакции [103]. При пропускании над Al_2O_3 (700—750°C) 3- и 5-пропил-3,6-дигидропираны дают 1,3-гептадиен [104]. Хорошим методом получения фенопрена (70%) является расщепление XXII над кальций-фосфатным катализатором [105].

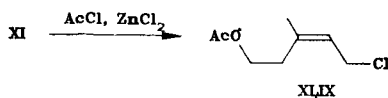


Циклопентадиены (93—95%) образуются из соединений X, XI и XXII под действием H_3PO_4 (200—360°C) [106]. При замене катализатора на менее кислый (силикагель) из дигидропирана XXI селективно (76%) может быть получен 1,3,5-гексатриен [107].

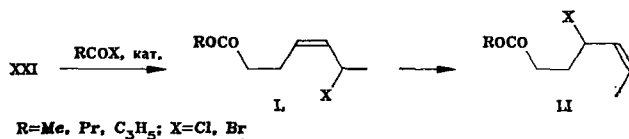
Реакция эфира XI с аммиаком (400—600°C) в присутствии алюмосиликатного катализатора, содержащего галоген, оксид или сульфат металла, приводит к γ -пикколину [108]. Подобным же образом [109] или на V_2O_5 (280—360°C) [110] из соединения X может быть получен пиридин. 3-Формил-5,6-дигидропиран при пропускании над оксидами K, Sb, Al или V в смеси с NH_3 и воздухом претерпевает сложные превращения, в результате которых образуется 3-цианопиридин (50%) [111].

Общезвестно, что циклические ацетали и эфиры устойчивы к действию водных растворов щелочей. Однако изомерные ДГП, полученные из амиленов и формальдегида, подвергаются щелочному гидролизу в присутствии межфазного катализатора, который приводит к смеси алканолов C_{11} [112].

Ряд работ посвящен расщеплению ДГП галогенангидридами кислот. Важный изопреноидный синтон XLIX был получен при действии ацетилхлорида на соединение XI в присутствии ZnCl_2 (60%) [113].



При катализе SnCl_4 синтон XLIX образуется с большим выходом (90%) [114]. Реакция протекает региоселективно, но при нагревании *цис*-изомер частично переходит в *транс*- [115]. Для расщепления ДГП-цикла могут быть использованы и другие галогенангидриды, например ацетилбромид, бензоил- и пропионилхлориды [116, 117].

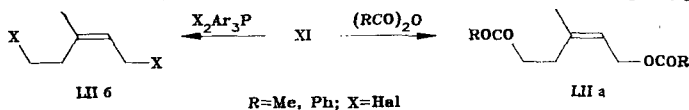


При действии ацетилхлорида на 2-ацетоксиметил-3,6-дигидропиран было выделено два соединения с очень близкими константами. Авторы [28] посчитали их изомерами, образующимися при разрыве связей $\text{O}-\text{C}_{(2)}$ и $\text{O}-\text{C}_{(6)}$. Подобное же расщепление цикла предполагалось в

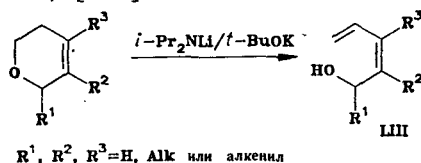
реакции соединения X с ацетилбромидом [118]. По два соединения L и LI в соотношении (1,2:1)—(2:1) (25—55%) получили и авторы [119], изучая взаимодействие эфира XXI с рядом галогенангидридов.

Однако вещество LI оказалось продуктом аллильной перегруппировки соединения L. Это означает, что ДГП-цикл под действием галогенангидридов разрывается единственным образом по связи O—C₍₂₎. По-видимому, аллильный изомер был выделен и в работе [28].

Расщепление соединения XI ангидридами кислот под действием ZnCl₂ [120], серной, хлорной или арилсульфокислот [121], а также триарилфосфингалогенидов [122] приводит к ожидаемым соединениям LIIa, б, имеющим, по всей вероятности, преимущественно Z-конфигурацию.

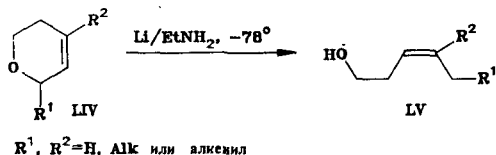


Исключительно важными и полезными в синтетическом плане представляются реакции ДГП с основными агентами. Ранее указывалось, что при действии оснований на ДГП образуется промежуточный карбанион аллильного типа, который далее изомеризуется либо просто с перемещением двойной связи, либо с разрывом цикла. Однако при проведении реакции в более мягких условиях (−40°C) с использованием диалкиламидов лития происходят не изомеризация, а синхронный разрыв связи C—O и β-элиминирование протона с образованием диеновых спиртов LIII (35—74%) [123].

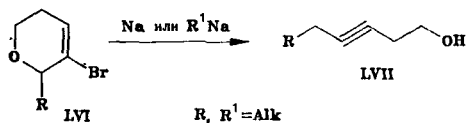


Синхронный механизм этой реакции был доказан на примере расщепления 6- и 2-этил-4-метил-3,6-дигидропиранов [124]. Оказалось, что при этом получают индивидуальные спирты, а не их смесь, которая была бы неизбежна при образовании аллильного карбаниона. По-видимому, аналогичным образом действуют и другие алкиламиды лития, в частности Et₂NLi [125].

Расщепление ДГП-цикла происходит также под действием Li в этиламинe, как было показано на примере соединения LIV, но уже по аллильной связи C—O. При этом стереоселективно образуются ненасыщенные спирты *цис*-конфигурации LV (71—91%), в том числе *цис*-гексен-3-ол-1 [126].



Хорошим методом получения ацетиленовых спиртов LVII (64%) является взаимодействие 3-бромпроизводных LVI с Na или R¹Na [127].



Анализ приведенных материалов показывает, что основное внимание уделяется прикладным аспектам химии ДГП и здесь есть определенные успехи. Однако развитие фундаментальных представлений несомненно будет способствовать более полной реализации богатых синтетических возможностей этого класса гетероциклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ballard S. A., Holm P. T., Williams P. N.* J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 5734.
2. *Геворкян А. А., Аракелян А. С.* Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 1033.
3. *Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Косян С. М., Аракелян А. С.* Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 278.
4. *Рахманкулов Д. Л., Кантор Е. А., Мусавиров Р. С., Романов Н. А., Паушкин Я. М.* ДАН, 1977, т. 233, с. 383.
5. *Рахманкулов Д. Л., Кантор Е. А., Романов Н. А., Мусавиров Р. С.* Осн. орг. синтез и нефтехимия. Ярославль, 1982, вып. 16, с. 47.
6. *Мочалин В. Б., Корнилов А. Н.* ХГС, 1977, № 7, с. 867.
7. *Hanschke E.* Chem. Ber., 1955, Bd 88, S. 1048.
8. *Hanschke E.* Chem. Ber., 1955, Bd 88, S. 1053.
9. *Волинский Н. П., Щербакова Л. П., Гальперн Г. Д.* А. с. 513037 (СССР); опубл. в Б. И., 1976, № 17, с. 83.
10. *Волинский Н. П., Щербакова Л. П., Гальперн Г. Д.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 10, с. 2299.
11. *Азербайев И. Н., Ягудеев Т. А., Нургалиева А. Н., Жумагалиев С. З., Кадыров А. П.* Тез. докл., Гурьев, 1974, т. 1, с. 160.
12. *Назаров И. Н., Торгов И. В.* ЖОХ, 1948, т. 18, с. 1338.
13. *Ибатуллин У. Г., Мухаметова Д. Я., Васильева С. А., Талипов Р. Ф., Сюрина Л. В., Сафаров М. Г., Рафиков С. Р.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 9, с. 2114.
14. *Ибатуллин У. Г., Мухаметова Д. Я., Сафаров М. Г., Паневин В. А.* А. с. 1004378 (СССР); опубл. в Б. И., 1983, № 10, с. 105.
15. *Фарберов М. И., Кутын А. М., Кишинский Г. И., Вернова Т. П.* ЖОХ, 1960, т. 30, с. 875.
16. *Hall J. H., Hruza E. J., Vock M. H., Vinals J. F.* Pat. 4010286 (US); С. А., 1977, vol. 87, 5804.
17. *Накамура М., Дайва Т., Хаяси К.* Пат. 53-20508 (Яп.); РЖХ, 1979, 6Н241П.
18. *Накамура М., Дайва Т., Хаяси К.* Пат. 53-20507 (Яп.); РЖХ, 1979, 6Н240П.
19. *Rautrat R., Marlean J.* Bull. soc. chim. France, 1968, N 3, p. 1182.
20. *Никитин В. И., Сидоренко В. К.* ЖОрХ, 1966, т. 11, с. 1734.
21. *Dale W. J., Sisti A. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 81.
22. *Вартанян Р. С., Шагинян Р. С., Вартанян С. А.* Арм. хим. журн., 1982, т. 35, с. 671.
23. *Colonge J., Boide P.* Bull. soc. chim. France, 1956, N 1, p. 824.
24. *Курсанов Д. Н., Болестова Г. И., Ибатуллин У. Г., Курамышина Э. А., Парнес З. Н.* ЖОрХ, 1985, т. 21, с. 2274.
25. *Геворкян А. А., Казарян П. Н., Хизанцян Н. М., Аракелян А. С., Паносян Г. А.* ХГС, 1981, № 8, с. 1025.
26. *Riohe O.* Ann. Chim., 1949, N 4, p. 593.
27. *Levas M. C.* г., С, 1964, t. 258, p. 4088.
28. *Herault V., Riohe O.* С. г., С, 1965, t. 260, p. 2246.
29. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. Н., Токмаджян Г. Г.* Арм. хим. журн., 1977, т. 30, с. 685.
30. *Anselmi C., Berti G., Catelani G., Lesse L., Monti L.* Tetrahedron, 1977, vol. 33, p. 2271.
31. *Berti G., Catelani G., Ferretti M., Monti L.* Tetrahedron, 1974, vol. 30, p. 4013.
32. *Молчалин В. Б., Смолина З. И., Вульфсон А. Н., Дюмаева Т. И.* ЖОрХ, 1971, т. 4, с. 825.
33. *Delepin M., Badoche M.* С. г., С, 1941, t. 213, p. 431.
34. *Delepin M., Amiard G.* С. г., С, 1944, t. 219, p. 265.
35. *Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.* Арм. хим. журн., 1984, т. 37, с. 44.
36. *Davidson M., Denis J., Hellin M., Coussemant F.* Bull. soc. chim. France, 1964, N 6, p. 1320.
37. *Ибатуллин У. Г., Талипов Р. Ф., Сафаров М. Г., Толстиков Г. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 1, с. 98.
38. *Olsen S.* Acta Chem. Scand., 1951, vol. 5, p. 1326.
39. *Hanschke E.* Chem. Ber., 1955, Bd 88, S. 1043.
40. *Gaillard J., Hellin M., Coussemant F.* Bull. soc. chim. France, 1964, N 11, p. 2987.
41. *Ибатуллин У. Г., Талипов Р. Ф., Домрачев В. Н., Сафаров М. Г., Толстиков Г. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 2, с. 390.
42. *Ибатуллин У. Г., Талипов Р. Ф., Файзрахманов И. А., Сафаров М. Г.* ХГС, 1985, № 12, с. 1688.
43. *Ибатуллин У. Г., Мухаметова Д. Я., Макаева Р. М., Сафаров М. Г., Толстиков Г. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 2, с. 386.
44. *Ибатуллин У. Г., Мухаметова Д. Я., Макаева Р. М., Сафаров М. Г.* ХГС, 1985, № 4, с. 461.
45. *Геворкян А. А., Казарян П. Н., Мкртчян Р. С.* Арм. хим. журн., 1975, т. 28, с. 508.
46. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И.* ХГС, 1982, № 12, с. 1611.
47. *Griffin B. E., Jarman M., Reese C. B.* Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 639.

48. Fullerton D. S., Chen Chi-Ming, Hall J. H. J. Med. Chem., 1976, vol. 19, p. 1391.
49. Zweifel G., Phamondon J. J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 898.
50. Куеса Т., Ясуи А. Пат. 47389 (Яп.); РЖХ, 1973, 18Н166П.
51. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Хизянцян Н. М. Арм. хим. журн., 1978, т. 31, с. 186.
52. Himmele W., Eppele G., Mueller H., Fliege W., Brenner K. Pat. 2623171 (BDR); РЖХ, 1978, 19Н273.
53. Мырзабеков Т. М., Азербайев И. Н., Леонов И. Д., Ягудеев Т. А., Сарбаев Т. Г. Тез. докл., Алма-Ата, 1972, т. 1, с. 296.
54. Ягудеев Т. А., Байсакалова Р. Б., Нургаалиева А. Н., Жумагалиев С. З. А. с. 703531 (СССР); опубли. в Б. И., 1979, № 46, с. 107.
55. Geyer B. P., Ballard S. A. Pat. 2483824 (US); C. A., 1950, vol. 44, 2569.
56. Delerpin M., Comptagnon P. С. г., С, 1941, t. 212, p. 1017.
57. Симонян Л. А., Гамбарян Н. П., Петровский П. В., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 2, с. 370.
58. Jasques J. С. г., С, 1944, t. 218, p. 202.
59. Jasques J. Ann. Chem., 1945, vol. 20, p. 322.
60. Anderson L. C., Lindsay D. G., Reese C. B. J. Chem. Soc., 1964, N 12, p. 4874.
61. Jendralla H., Pfaltzbaum W. Chem. Ber., 1982, Bd 115, S. 210.
62. Геворкян А. А., Хизянцян Н. М., Казарян П. И., Паносян Г. А. Арм. хим. журн., 1981, т. 34, с. 167.
63. Ибатуллин У. Г., Петрушина Т. Ф., Гатауллин Р. Р., Сафаров М. Г. ХГС, 1986, № 2, с. 190.
64. Carey N. D. A. Pat. 2033957 (BDR); C. A., 1971, vol. 74, 76329n.
65. Tanaka H., Kyo S. Pat. 13777 (Яп.); C. A., 1976, vol. 85, 32842.
66. Rebařka W. Pat. 2803987 (BDR); C. A., 1979, vol. 91, 175179.
67. Ибатуллин У. Г., Петрушина Т. Ф., Ахмадеева А. А., Сафаров М. Г. ХГС, 1985, № 3, с. 318.
68. Starr P. R., Nowack L. P., Johnson M. M. Pat. 3651092 (US); РЖХ, 1973, 3Н212.
69. Мицубиси касей коге к. к. Пат. 48-11704 (Яп.); опубли. в Изобр. за рубежом, 1973, № 23—24, с. 151.
70. Delaunay J., Lebois A., Riobe O. Bull. soc. chim. France, 1979, N 9—10, p. 547.
71. Oakes F. T., Saylor R. W., Sebastian J. F. Synth. Commun., 1982, vol. 12, p. 607.
72. Rautenstrauch V. Helv. Chim. Acta, 1972, vol. 55, p. 594.
73. Евдокимова С. П., Исакова Н. А., Немцов М. С. Кин. и кат., 1968, т. 9, с. 219.
74. Ибатуллин У. Г., Сагитдинова Х. Ф., Талипова Г. Р., Сафаров М. Г. ХГС, 1985, № 3, с. 315.
75. Ибатуллин У. Г., Сагитдинова Х. Ф., Талипова Г. Р., Сафаров М. Г., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 12, с. 2753.
76. Ибатуллин У. Г., Сюрица Л. В., Васильева С. А., Семенова Т. Б., Сафаров М. Г. ХГС, 1984, № 11, с. 1455.
77. Хизянцян Н. М., Казарян П. И., Геворкян А. А. Арм. хим. журн., 1983, т. 36, с. 101.
78. Сюрица Л. В., Васильева С. А., Ибатуллин У. Г., Сафаров М. Г. Тез. докл., Уфа, 1982, с. 58.
79. Gouin L., Riobe O., Herault V. С. г., С, 1963, t. 256, p. 4923.
80. Heuberger O., Owen L. M. J. Chem. Soc., 1952, p. 910.
81. Greasham T. L., Steadman T. R. J. Amer. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 739.
82. Williams P. H., Ballard S. A. Pat. 2452977 (US); C. A., 1949, vol. 43, 30421.
83. Никитин В. И., Тимофеева И. М. ЖОХ, 1955, т. 25, с. 1526.
84. Sato K., Adachi H., Iwaki T., Chaski M. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1979, N 7, p. 1806.
85. Sato K., Inone S., Nakajama A., Adachi H. Pat. 133270 (Яп.); C. A., 1977, vol. 87, 53320.
86. Кikumasa С., Сейти И., Акура Н., Хироюки А. Пат. 58-9113 (Яп.); РЖХ, 1985, 4Н185П.
87. Sato K., Inone S., Nakajama A., Adachi H. Pat. 133297 (Яп.); C. A., 1977, vol. 87, 93498.
88. Oka M., Fujiwara Y., Itoi K. Pat. 151810 (Яп.); C. A., 1976, vol. 84, 10499.
89. Oka M., Fujiwara Y., Itoi K. Pat. 58-26326 (Яп.); РЖХ, 1985, 5Н46П.
90. Oka M., Fujiwara Y., Itoi K. Pat. 58-20940 (Яп.); РЖХ, 1985, 3Н44П.
91. Fehr C., Calingo J., Ohloff G. Helv. Chim. Acta, 1981, vol. 64, p. 1247.
92. Kyo S., Yasui A. Pat. 48386 (Яп.); C. A., 1973, vol. 78, 97481.
93. Kyo S., Yasui A. Pat. 47032 (Яп.); C. A., 1973, vol. 78, 97480.
94. Bonadies F., Di Fabio R., Bonini C. J. Org. Chem., 1984, vol. 49, p. 1647.
95. Banthorpe D. V., Christou P. N. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1981, N 1, p. 105.
96. Davidson M., Lumbroso D., Hellin M., Coussemant F. Pat. 1313733 (Fr.); РЖХ, 1964, 7Н7П.
97. Frey H. M., Pottinger R., Carless H., Lindley D. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1979, N 10, p. 1460.
98. Addy L. E., Wirth M. M. Pat. 914228 (GB); РЖХ, 1964, 1Н3П.
99. Кумано С., Ясуи А. Пат. 49-38250 (Яп.); РЖХ, 1975, 17Н11П.
100. Кумано С., Ясуи А. Пат. 49-38251 (Яп.); РЖХ, 1975, 17Н12П.
101. Кумано С., Ясуи А. Пат. 49-10923 (Яп.); РЖХ, 1974, 23Н47П.

102. Кумано С., Ясуи А. Пат. 49-10924 (Яп.); РЖХ, 1974, 23Н48П.
103. Toussaint W. J. Pat. 2387366 (US); С. А., 1946, vol. 40, 1180.
104. Stapp P. Pat. 3681471 (US); 1972, vol. 77, 125926.
105. Исагулянц В. И., Рахманкулов Д. Л., Сафаров М. Г. ЖПХ, 1970, т. 43, с. 2066.
106. Биккулов Р. М., Сафаров М. Г. А. с. 757512 (СССР); опубл. в Б. И., 1980, № 31, с. 87.
107. Сафаров М. Г., Биккулов Р. М., Имашев У. Б. А. с. 551316 (СССР); опубл. в Б. И., 1977, № 11, с. 80.
108. Тамано А., Хосакава М., Накамура Т. Пат. 25352 (Яп.); РЖХ, 1973, 16Н297П.
109. Inglis H. C. Pat. 2038533 (BDR); С. А., 1971, vol. 75, 20202.
110. Inglis H. C. Pat. 1247594 (GB); РЖХ, 1972, 6Н188П.
111. Markets H. Pat. 2614204 (BDR); С. А., 1977, vol. 86, 55296.
112. Boden R. M. Pat. 4495359 (US); РЖХ, 1985, 23Р692П.
113. Nomori H., Kawaguchi T., Lakao K., Tanomura M., Lishide T., Takagi T., Itoi K. Pat. 3862212 (US); РЖХ, 1975, 23Н65П.
114. Геворкян А. А., Косян С. М., Гезалян Д. Н. Арм. хим. журн., 1978, т. 31, с. 430.
115. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Косян С. М., Сафаров М. Г., Ибатуллин У. Г. Арм. хим. журн., 1985, т. 38, с. 117.
116. Nomori H., Itoi K. Pat. 2122699 (BDR); С. А., 1972, vol. 76, 53997.
117. Nomori H., Itoi K. Pat. 48926 (Jap.); С. А., 1975, vol. 83, 42848.
118. Olsen S., Rutland C. Chem. Ber., 1953, Bd 86, S. 361.
119. Ибатуллин У. Г., Петрушина Т. Ф., Домрачев В. Н., Хабирова Э. Д., Сафаров М. Г. ХГС, 1984, № 12, с. 1600.
120. Kyo S., Jasui T. Pat. 18819 (Jap.); С. А., 1972, vol. 77, 151512.
121. Kyo S., Jasui T. Pat. 11816 (Jap.); С. А., 1974, vol. 80, 145465.
122. Кикумаса С., Осаму М., Сэйти И., Кисесу Х. Пат. 57-38730 (Яп.); РЖХ, 1983, 10Р516.
123. Margot C., Schlosser M. Tetrah. Lett., 1985, vol. 26, p. 1035.
124. Moret E., Schneider P., Margot C., Stahle M., Schlosser M. Chimia, 1985, vol. 39, N 7—8, p. 231.
125. Delaunay J. C. r., C, 1976, t. 282, p. 391.
126. Kobayashi T., Tsuruta H. Synthesis, 1980, vol. 6, p. 492.
127. Paul R., Tchelicheff S. Bull. soc. chim. France, 1956, N 4, p. 869.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября, Уфа 450074

Поступило 5 V 1986
После переработки 17 IX 1987

УДК 547.733'732'514.07:543.422

Л. А. Мухамедова, Л. И. Куршева, Ф. С. Хасянзянова,
Ф. Г. Насыбуллина, М. И. Кудрявцева, Б. Е. Иванов**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЕЙ СУЛЬФОЛЕНА
И 1-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНА С АЗИДОМ НАТРИЯ**

Окиси сульфолена и 1-метилциклопентена образуют с азидом натрия соответствующие азидоспирты. В случае окиси метилциклопентена атака преимущественно происходит по третичному атому углерода.

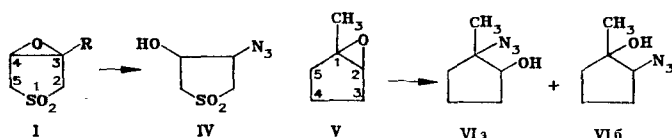
Известно, что азид-ион относительно легко присоединяется как к алифатическим, так и к циклическим эпоксидам с образованием азидоспиртов [1—3]. В отношении окисей гетероциклического ряда данные по взаимодействию с азидом натрия в литературе отсутствуют. Ранее нами показано, что α - или β -положение сульфонильной группы по отношению к окисному циклу определяет структуру и природу продуктов в реакциях раскрытия эпоксидного кольца в эпокисульфоланах со всеми изученными нуклеофильными реагентами [4, 5, 10]. Поэтому представляло интерес исследовать в реакции с азидом натрия поведение эпоксидов сульфолена и его метильных производных I—III.

Как показали исследования, незамещенный 3,4-эпоксисульфолан (I) реагирует с азидом натрия в водно-спиртовом растворе в присутствии хлористого аммония с образованием продукта присоединения IV. В его ИК спектре присутствуют полосы поглощения при 2125 см^{-1} , отвечающая азидогруппе, и полоса поглощения гидроксильной группы при 3415 см^{-1} . Спектр ПМР соединения IV (DMSO-D_6), имеющего сигналы в области 2,93—3,66 м. д. (две метиленовые группы), двухпротонный мультиплетный сигнал при 4,33 м. д. (3-Н и 4-Н), а также дублет при 6,07 м. д. (ОН, $J=4\text{ Гц}$), исчезающий в дейтерометаноле, аналогичен найденным в работах [4, 6] и подтверждает строение 3-азидо-4-оксисульфолана (IV).

Действие азиды натрия в аналогичных условиях и в присутствии минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3BO_3 , HClO_4) на метилзамещенный 3,4-эпоксисульфолан (II) и 3-метил-2,3-эпоксисульфолан (III) не привело к образованию продуктов присоединения. При непродолжительном нагревании выделяются исходные эпоксиды, а увеличение времени реакции приводит к сильному осмолению реакционной смеси. Подобная инертность по отношению к азид-иону отмечалась и в ряду алифатических α,β -эпоксисульфонов [7].

В то же время окись метилциклопентена V, отличающаяся от окиси II отсутствием в цикле группы SO_2 , при действии азиды натрия в водном растворе в присутствии NH_4Cl образует продукт присоединения VI. Известно, что в насыщенных моноалкилэпоксидах при действии азиды натрия атака азид-иона преимущественно, если не нацело, направлена на менее замещенный углеродный атом эпоксидного цикла [1], у циклических эпоксидов данные неоднозначны [2, 3]. Поэтому в случае эпоксициклопентана V можно было ожидать образования структурных изомеров. В спектре ПМР (DMSO-D_6) полученного соединения присутствует дублет при 4,93 м. д. (вторичная ОН, $J=4\text{ Гц}$) наряду с однопротонным синглетом при 4,67 м. д., который мы приписали протону третичной группы ОН. При замене DMSO на дейтерометанол оба сигнала исчезают. Наличие двух сигналов протонов гидроксильной группы, а также двух сигналов метильных протонов при 1,23 и 1,60 м. д. в продукте реакции VI позволяет предположить образование структур-

ных изомеров в соотношении $\sim 63:37$ с преобладанием структуры со вторичной группой OH — 1-метил-1-азидо-2-оксициклопентана (VIa), что согласуется с данными ГЖХ (соотношение VIa:VIб равно $\sim 64:36$) и соответствует нашим данным [3].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле и в пленке между пластинками KBr. Спектры ПМР записаны на приборе Varian T-60, растворители — ДМСО- D_6 , CD_3OD , внутренний стандарт ТМС. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol в системе бензол—этанол, 12:1, проявление парами йода и этанольным раствором серной кислоты с анисовым альдегидом, 1:1. Анализ ГЖХ проводили на приборе Хром-5, колонка $250 \times 0,3$ см, 15% ПФМС на хроматоне N-AW-DMCS, $130^\circ C$, детектор ионизационно-пламенный.

3,5-Эпокси-, 3-метил-3,4-эпоксисульфолан (I, II), $T_{пл}$ $159-160^\circ C$ и $89-90^\circ C$ соответственно, получены по методу [9]; 3-метил-2,3-эпоксисульфолан (III), $T_{пл}$ $77-78^\circ C$, синтезирован по методу [10]; 1-метил-1,2-эпоксидоциклопентан (V), $T_{кип}$ $109-110^\circ C$ (758 мм рт. ст.) получен по методу [8].

3-Азидо-4-оксисульфолан (IV). Смесь 3 г (20 ммоль) эпоксида I в 40 мл этанола, 1,74 г (20 ммоль) NaN_3 и 1,44 г (20 ммоль) NH_4Cl в 10 мл воды перемешивали 16 ч при температуре $80^\circ C$. После удаления выпавшего $NaCl$, отгона избытка этанола с водой и охлаждения выделили 1,8 г (55%) вещества IV, $T_{пл}$ $102-104^\circ C$ (из этанола). ИК спектр: 1110, 1295 (SO_2), 2125 ($N_{(3)}$), 3410 см^{-1} (OH). Найдено: C 27,4; H 4,1; N 24,2; S 17,5%. $C_4H_7N_3O_3S$. Вычислено: C 27,1; H 4,0; N 23,7; S 18,1%.

1-Азидо-1-метил-2-оксициклопентан (VIa) и 2-азидо-1-метил-1-оксициклопентан (VIб). Добавляли к 2 г (20 ммоль) оксида 2 г (30 ммоль) раствора NaN_3 и 1,6 г (30 ммоль) NH_4Cl в 25 мл воды. Смесь перемешивали 8 ч при $100^\circ C$, затем экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки отмывали водой до нейтральной реакции и сушили над прокаленным $MgSO_4$. После отделения осушителя и отгонки растворителя вакуумной разгонкой выделили 1,4 г (50%) вещества VI, $T_{кип}$ $86^\circ C$ (12 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4870. ИК спектр: 2100 ($N_{(3)}$), $3100-3600\text{ см}^{-1}$ (OH). Найдено: C 51,0; H 7,6; N 30,0%. $C_6H_{11}N_3O$. Вычислено: C 51,1; H 7,9; N 29,8%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van der Werf C. A., Heisler R. G., Mc Ewen W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 1231.
2. Камерницкий А. В., Турута А. М. Усп. химии, 1982, т. 51, с. 1516.
3. Мухамедова Л. А., Насыбуллина Ф. Г., Кудрявцева М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 9, с. 2066.
4. Мухамедова Л. А., Куршева Л. И., Коноплев М. В. ХГС, 1982, № 10, с. 1333.
5. Мухамедова Л. А., Куршева Л. И., Еникеев К. М., Ильясов А. В. ХГС, 1985, № 3, с. 331.
6. McGreer D. E., Mocek M. M. J. Chem. Educ., 1963, vol. 40, p. 358.
7. Durst T., Tin K.-Ch., Rinach-Hirtzbach Fr., Desesare J. M., Ryan M. D. Canad. J. Chem., 1979, vol. 57, p. 258.
8. Мухамедова Л. А., Кудрявцева М. И. ХГС, 1968, № 4, с. 579.
9. Мухамедова Л. А., Щукина Л. И., Шагидуллин Р. Р. ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1722.
10. Мухамедова Л. А., Куршева Л. И. ХГС, 1979, № 5, с. 613.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского филиала
АН СССР, Казань 420083

Поступило 23 XII 1986
После переработки 29 V 1987

УДК 547.72.07'422:541.623:543.422

А. М. Звонок, Н. М. Кузьменок, Л. С. Станишевский

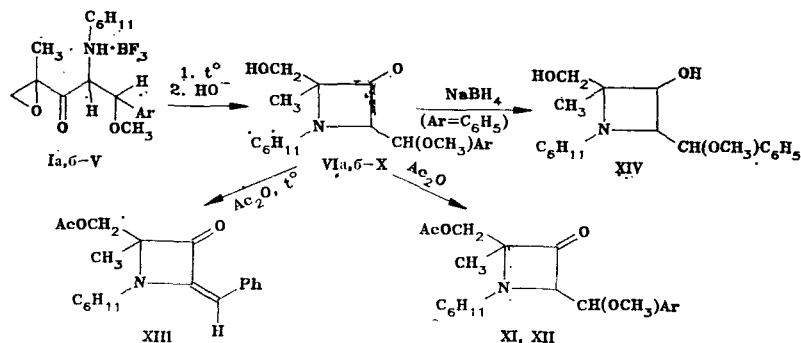
СИНТЕЗ АЗЕТИДИН-3-ОНОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ α -ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНО- α' , β' -ЭПОКСИКЕТОНОВ

Стереоспецифичная циклизация борфторидов 5-арил-2-метил-5-метокси-4-циклогексиламино-1,2-эпоксипентан-3-оиев при нагревании в ацетоне или ацетонитриле приводит к 4-арилметоксиметил-2-гидроксиметил-2-метил-1-циклогексилазетидин-3-онам. Изучены некоторые химические превращения последних. Показано, что 2-метил-5-метокси-5-фенил-4-циклогексиламино-1,2-эпоксипентан-3-он в отличие от борфторидного комплекса циклизуется в смесь диастереомерных 2-(циклогексиламино)тетрагидрофуран-3-оиев.

Несмотря на интерес к химии азетидиноиев [1], опубликовано лишь несколько работ, посвященных синтезу азетидин-3-оиев [2—6]. В настоящей работе представлен новый метод синтеза замещенных азетидин-3-оиев циклизацией борфторидных комплексов α -циклогексиламино- α' , β' -эпоксикетониев.

Ранее нами описан синтез эпоксипропионилазиридинов [7] и изучена их реакция с метанолем в присутствии эфирата трехфтористого бора [8]. Наряду с другими продуктами выделены и охарактеризованы диастереомерные борфториды эритро- α -циклогексиламино- α' , β' -эпокси-кетониев (Ia,б). Аналогично получены борфторидные комплексы II—V с заместителем в бензольном ядре.

Установлено, что при нагревании борфторидов Ia,б—V в апротонном растворителе (ацетон, ацетонитрил) образуются 4-арилметоксиметил-2-гидроксиметил-2-метил-1-циклогексилазетидин-3-оны (VIa,б—X), которые выделяются при подщелачивании реакционной смеси. При замене полярного апротонного растворителя метанолем или толуолом циклизация не происходит.



Ia,б, VIa,б, XI Ar=C₆H₅; II, VII Ar=4-BrC₆H₄; III, VIII, XII Ar=3-BrC₆H₄; IV, IX Ar=2-CH₂OC₆H₄; V, X Ar=4-ClC₆H₄

Строение синтезированных соединений подтверждено спектральными данными. Так, в ИК спектрах соединений VIa,б—X имеется интенсивная полоса при 1800—1805 см⁻¹, что характерно для группы С=О в азетидин-3-онах [9]. Полоса при 3630 см⁻¹ (СCl₄, 10⁻³ моль/л) свидетельствует о наличии свободной гидроксильной группы. В масс-спектрах соединений VIa,б наблюдаются пики молекулярного иона *m/z* 317, а также осколочные *m/z* 289 ([M—C=O]⁺), характерные для циклических карбонильных соединений. Особенностью спектра ПМР азетидинона VIa в ДМСО является присутствие триплетного сигнала

гидроксильного протона ($J=4,0$ Гц) и двух квадруплетов протонов метиленовой группы ($J=4,0$ и $11,0$ Гц), что свидетельствует о наличии в молекуле первичной гидроксильной группы.

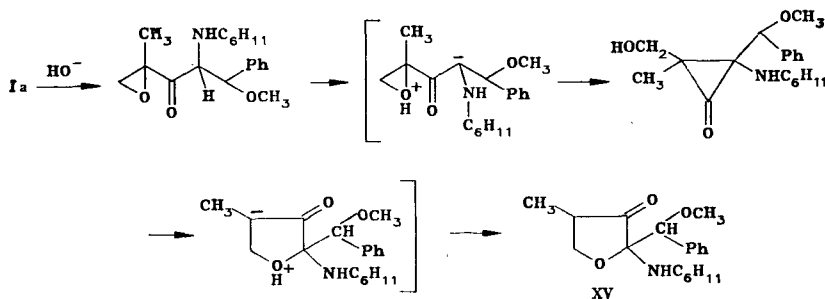
На примере диастереомерных борфторидов Ia,б установлено, что реакция является стереоспецифичной и приводит к образованию диастереомерных азетидин-3-онов VIa,б соответственно, различающихся конфигурацией атома C₍₂₎. Очевидно, что стереоспецифичная циклизация борфторидов Ia,б—V в азетидин-3-оны предполагает внутримолекулярное α -раскрытие эпоксидного кольца аминогруппой. Нагревание борфторидов Ia,б—V в ацетоне или ацетонитриле приводит к частичной диссоциации аммониевого комплекса, при этом последующая координация трехфтористого бора возможна по кислороду эпоксидного кольца, что катализирует раскрытие последнего при нуклеофильной атаке. Направление раскрытия эпоксида [10, 11], а также стереохимия процесса свидетельствуют о протекании реакции по механизму S_N2. Можно отметить также, что циклизация борфторидов Ia,б—V согласуется со стерическими правилами Болдуина, описывающими ее как 4-экзо-*sp*³-процесс [12]. Образование оксониевого комплекса, по-видимому, является необходимым условием циклизации, так как нагревание в ацетоне или ацетонитриле α -циклогексиламино- α',β' -эпоксикетон, выделенных из соответствующих комплексов, не приводит к азетидин-3-онам.

Синтезированные азетидин-3-оны введены в реакции по функциональным группам с сохранением четырехчленного гетероцикла. Так, при температуре 20°C азетидин-3-оны VIa и VIII ацетируются уксусным ангидридом с образованием ацетатов XI и XII. В ИК спектрах ацетатов XI и XII исчезает полоса группы OH и появляется полоса сложноэфирной группы при 1740 см⁻¹.

При кипячении азетидинона VIa в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом ацетилирование сопровождается отщеплением метилового спирта с образованием ненасыщенного кетона XIII. Относительная интенсивность полос $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=C}$ в ИК спектре соединения XIII при 1750 и 1635 см⁻¹ свидетельствует о наличии в молекуле *s*-*цис*-фрагмента ненасыщенного кетона. Е-Конфигурация экзоциклической двойной связи в азетидиноне XIII подтверждается химическим сдвигом бензилиденевого протона [13, 14] и согласуется со стереохимией *транс*-элиминирования метанола из азетидинона, полученного из *эритро*- α -циклогексил-амино- β -метоксиэпоксикетона.

Восстановление азетидинона VIa боргидридом натрия в метаноле протекает стереоспецифично и приводит к одному диастереомеру 2-гидроксиметил-2-метил-4-фенилметоксиметил-1-циклогексилазетидин-3-ола (XIV) с *транс*-ориентацией гидроксильной и гидроксиметильной групп. Конфигурация диола XIV установлена на основании измерений эффекта Оверхаузера.

В отличие от борфторидных комплексов α -циклогексиламино- α',β' -эпоксикетоны оказались неустойчивыми соединениями. Так, 2-метил-5-метокси-5-фенил-4-циклогексиламино-1,2-эпоксипентан-3-он, выделенный из борфторида Ia, при хранении или нагревании в ацетоне разлагается с образованием смеси продуктов, из которой хроматографически выделены диастереомерные 4-метил-2-фенилметоксиметил-2-циклогексиламинотетрагидрофуран-3-оны (XV):



В ИК спектре тетрагидрофуран-3-она XV наблюдаются полосы групп $\nu_{\text{C=O}}$ (1765 см^{-1}) и ν_{NH} (3340 см^{-1}). В масс-спектре аминифуранона XV имеются пики молекулярного иона m/z 317 и основных осколочных ионов m/z 289 $[\text{M}-\text{C}=\text{O}]^+$; 196 $[\text{M}-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^+$; 121 $[\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^+$. Особенностью спектра ПМР аминифуранона XV является наличие дублета протонов метильной группы ($J=6,6 \text{ Гц}$), мультиплета протона 4-Н и двух квадруплетов метиленовых протонов ($J=9,8; 7,8 \text{ и } 7,5 \text{ Гц}$).

Предлагаемая схема превращения 2-метил-5-метокси-5-фенил-4-циклогексиламино-1,2-эпоксипентан-3-она в аминотетрагидрофуранон XV включает образование циклопропанового интермедиата, который в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения трансформируется в тетрагидрофуран-3-оны. Следует отметить, что в реакционной смеси не обнаружено заметных количеств азотсодержащих гетероциклических соединений — продуктов раскрытия эпоксидного кольца циклогексиламиногруппой.

Таким образом, гетероциклизация борфторидов α -циклогексил-амино- α',β' -эпоксикетонов при нагревании в ацетоне или ацетонитриле приводит к азетидин-3-онам, тогда как соответствующие основания превращаются в аминотетрагидрофуран-3-оны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры веществ в CCl_4 с концентрацией 10^{-1} моль/л (толщина слоя $0,01 \text{ см}$) и 10^{-3} моль/л (толщина слоя 1 см) сняты на спектрофотометре Specord 75 IR. Спектры ПМР растворов соединений в CCl_4 , CDCl_3 , CD_3OD и ДМСО измерены на спектрометрах Tesla BS 467A и Bruker WM-360, внутренний стандарт — ГМДС. Масс-спектры соединений получены на приборе Varian MAT-311 A.

Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

Борфториды 5-арил-2-метил-5-метокси-4-циклогексиламино-1,2-эпоксипентан-3-онов (II—V). К раствору 50 ммоль *транс*-1-циклогексил-2-арил-3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)азиридина [7] в 80—120 мл метанола прибавляют 55 ммоль эфира трехфтористого бора и выдерживают реакционную смесь 12—24 ч при 18—20 °С. Метанол частично упаривают, к остатку прибавляют равный объем эфира. При охлаждении кристаллизуются комплексы II—V.

4-Арилметоксиметил-2-гидроксиметил-2-метил-1-циклогексилазетидин-3-оны (VIa,б—X). В ампулу помещают 10 ммоль комплекса Ia,б—V, прибавляют 30—50 мл ацетона или ацетонитрила, продувают раствор аргоном, ампулу запаивают и нагревают на водяной бане 6—10 ч. Ампулу вскрывают, растворитель упаривают на пленочном испарителе, к остатку прибавляют воду, подщелачивают раствором соды или триэтиламино и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сульфатом натрия, после удаления эфира азетидиноны VIa,б—X кристаллизуют из смеси эфир—гексан (1:1)—(1:3).

4-Арилметоксиметил-2-ацетоксиметил-2-метил-1-циклогексилазетидин-3-оны (XI, XII). Выдерживают 5 ммоль азетидинона VIa в 7 мл уксусного ангидрида при 20 °С в течение 3 ч. Реакционную смесь выливают в воду, подщелачивают раствором соды, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают водой и сушат сульфатом натрия. После удаления эфира ацетаты XI и XII кристаллизуют из смеси эфир—гексан, 1 : 2.

2-Ацетоксиметил-4-бензилиден-2-метил-1-циклогексилазетидин-3-он (XIII). Кипятят 1,5 г (5 ммоль) азетидинона VIa 30 мин в 10 мл смеси уксусная кислота—уксусный ангидрид (1:1). Реакционную смесь обрабатывают, как в предыдущем опыте. При упаривании эфира кристаллизуется азетидинон XIII.

2-Гидроксиметил-2-метил-4-фенилметоксиметил-1-циклогексилазетидин-3-ол (XIV). К раствору 1,5 г (5 ммоль) азетидинона VIa в 15 мл метанола прибавляют 0,2 г боргидрида натрия. Через 30 мин растворитель упаривают, остаток разбавляют водой и экстрагируют эфиром. После высушивания и частичного удаления эфира кристаллизуется азетидинол XIV.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений II—XV

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	Спектр ПМР*, м. д. (J , Гц)	Найдено, %			Брутто-формула	Всчитано, %			Выход, %
			C	H	N		C	H	N	
II	164—165	1,30 (с, 3H); 1,74 (м, 11H); 2,90, 3,05 (два д, 2H, $J=5,0$); 3,27 (с, 3H); 4,45, 4,78 (два д, 2H, $J=6,0$); 7,40 (с, 4H)	49,1	5,5	3,0	$C_{19}H_{26}BrNO_3 \cdot BF_3$	49,2	5,7	3,0	48
III	187—188	1,24 (с, 3H); 1,60 (м, 11H); 2,88, 3,03 (два д, 2H, $J=5,0$); 3,28 (с, 3H); 4,56, 4,93 (два д, 2H, $J=6,0$); 7,46 (м, 4H)	49,2	5,6	3,1	$C_{19}H_{26}BrNO_3 \cdot BF_3$	49,2	5,7	3,0	45
IV	156—158	1,03 (с, 3H); 1,50 (м, 11H); 2,64, 2,80 (два д, 2H, $J=5,0$); 3,18 (с, 3H); 3,75 (с, 3H); 4,48, 5,00 (два д, 2H, $J=6,0$); 7,02 (м, 4H)	57,7	4,9	3,2	$C_{20}H_{28}NO_4 \cdot BF_3$	57,8	4,9	3,4	51
V	177—178	1,30 (с, 3H); 1,55 (м, 11H); 2,90, 3,05 (два д, 2H, $J=5,0$); 3,27 (с, 3H); 4,45, 4,78 (два д, 2H, $J=6,0$); 7,40 (с, 4H)	54,5	6,2	3,4	$C_{19}H_{26}ClNO_3 \cdot BF_3$	54,4	6,3	3,3	49
VIa	121—122	1,24 (с, 3H); 1,35—1,85 (10H); 2,00 (с, H); 3,10 (т, H, $J=10,0$); 3,32 (с, 3H); 3,77, 3,80 (два д, 2H, $J=11,0$); 4,30, 4,47 (два д, 2H, $J=1,8$); 7,35 (м, 5H)	71,8	8,4	4,3	$C_{19}H_{27}NO_3$	71,9	8,6	4,4	70
VIb	136—138	1,16 (с, 3H); 1,33—1,90 (м, 10H); 2,78 (т, H, $J=10,0$); 3,27 (с, 3H); 3,35, 3,67 (два д, 2H, $J=11,0$); 4,31, 4,39 (два д, 2H, $J=2,0$); 7,36 (м, 5H)	72,0	8,5	4,4	$C_{19}H_{27}NO_3$	71,9	8,6	4,4	60
VII	162—163	1,16 (с, 3H); 1,32—1,82 (м, 10H); 1,98 (с, H); 3,09 (т, H, $J=10,0$); 3,30 (с, 3H); 3,37, 3,81 (два д, 2H, $J=11,0$); 4,23, 4,42 (два д, 2H, $J=1,8$); 7,25, 7,45 (два д, 4H, $J=9,0$)	57,4	6,5	3,3	$C_{19}H_{26}BrNO_3$	57,6	6,6	3,5	61
VIII	127—128	1,17 (с, 3H); 1,34—1,83 (м, 10H); 2,08 (с, H); 3,11 (т, H, $J=10,0$); 3,33 (с, 3H); 3,37, 3,84 (два д, 2H, $J=11,0$); 4,23, 4,45 (два д, 2H, $J=1,8$); 7,22, 7,34, 7,41, 7,51 (м, 4H)	57,6	6,5	3,5	$C_{19}H_{26}BrNO_3$	57,6	6,6	3,5	71
IX	116—118	1,28 (с, 3H); 1,36—2,01 (м, 10H); 2,76 (с, H); 3,16 (т, H, $J=10,0$); 3,40 (с, 3H); 3,74, 3,76 (два д, 2H, $J=11,0$); 3,78 (с, 3H); 4,40, 4,70 (два д, 2H, $J=1,8$); 6,82, 6,98, 7,22, 7,51 (м, 4H)	69,0	8,4	4,0	$C_{20}H_{28}NO_4$	69,1	8,4	4,0	76

X	132—134	1,00 (с, 3H); 1,36—1,90 (м, 10H); 3,09 (т, H, $J=10,0$); 3,15 (с, H); 3,24 (с, 3H); 3,72, 3,80 (два д, 2H, $J=11,0$); 4,22, 4,37 (два д, 2H, $J=2,0$); 7,28 с (4H)	72,1	8,2	4,5	C ₁₉ H ₂₈ ClNO ₃	72,2	8,3	4,4	65
XI	104—105	1,25 (с, 3H); 0,9—2,50 (м, 11H); 1,98 (с, 3H); 3,20 (с, 3H); 4,17 (с, 2H); 4,17, 4,38 (два д, 2H, $J=1,8$); 7,30 (м, 5H)	70,1	8,1	3,8	C ₂₁ H ₂₈ NO ₄	70,2	8,2	3,9	79
XII	101—102	1,02 (с, 3H); 1,00—2,50 (м, 11H); 1,89 (с, 3H); 3,18 (с, 3H); 3,94, 4,18 (два д, 2H, $J=11,0$); 4,00, 4,24 (два д, 2H, $J=1,8$); 7,17 (м, 4H)	57,4	6,6	3,2	C ₂₁ H ₂₈ BrNO ₄	57,5	6,5	3,2	83
XIII	154—155	1,40 (с, 3H); 0,7—2,50 (м, 11H); 2,06 (с, 3H); 4,18, 4,24 (два д, 2H, $J=7,0$); 6,20 (с, H); 7,32, 7,68 (м, 5H)	73,3	7,7	4,2	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃	73,4	7,7	4,4	75
XIV	142—144	1,26 (с, 3H); 1,19—2,78 (м, 10H); 2,40 (с, H); 2,79 (т, H, $J=10,0$); 3,38 (с, 3H); 3,55, 3,57 (два д, 2H, $J=11,1$); 3,76 (кд, H, $J=1,8$, $J=7,0$); 4,32 (кд, H, $J=7,0$, $J=10,3$); 4,57 (д, H, $J=1,8$); 4,79 (д, H, $J=10,3$); 7,27, 7,35, 7,41 (м, 5H)	71,3	9,2	4,4	C ₁₉ H ₂₈ NO ₃	71,4	9,2	4,4	90
XV**	86—87	1,06 (д, 3H, $J=6,6$); 0,55—1,80 (м, 11H); 2,26 (м, 2H, $J=6,6$); 3,00 (с, 3H); 3,38 (кд, H, $J=9,8$; $J=7,8$); 4,34 (кд, H, $J=9,8$, $J=7,5$); 4,40 (с, H); 7,33 (с, 5H)	71,8	8,4	4,5	C ₁₉ H ₂₇ NO ₃	71,9	8,6	4,4	73

* Спектры ПМР измерены на спектрометре Tesla BS 467-A в CD₃OD (II—V), в CCl₄ (XI, XII), в CDCl₃ (XIII, XV) и на спектрометре Bruker WM-360 в CDCl₃ (VIa,б — X, XIV).

** Приведены характеристики одного диастереомера.

4-Метил-2-фенилметоксиметил-2-(циклогексиламино)тетрагидрофуран-3-он (XV).

Выдерживают 10 ммоль 2-метил-5-метокси-5-фенил-4-циклогексиламино-1,2-эпоксипентан-3-она [8] 3 сут при 20 °С или кипятят в ацетоне 10 ч. Растворитель упаривают, а маслообразный остаток разделяют на колонке с силикагелем (элюент—смесь эфира с гексаном, 1:2). Диастереомерная смесь XV кристаллизуется из гексана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cromwell N. H., Phillips B.* Chem. Rev., 1979, vol. 79, p. 311.
2. *Chen T.-Y., Sanjiki T., Kato H., Ohta M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, vol. 40, p. 2398.
3. *Charrier J., Person H.* Tetrah. Lett., 1979, N 16, p. 1381.
4. *Chatterji S. S., Shoeb A.* Synthesis, 1973, N 1, p. 153.
5. *Супягин А. М., Карцев В. Г.* ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2447.
6. *Gaertner R.* Tetrah. Lett., 1966, N 39, p. 4691.
7. *Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С.* ХГС, 1986, № 4, с. 456.
8. *Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Тищенко И. Г.* ХГС, 1986, № 5, с. 596.
9. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А. Ф. Катрицкого. М.; Л.: Химия, 1966. 660 с.
10. *Семенова С. Н., Караван В. С.* В кн.: Вопросы физической органической химии. Вып. 1. Л.: ЛГУ, 1980, с. 3.
11. *Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Тищенко И. Г.* Вестн. БГУ. Сер. 2, 1986, № 3, с. 19.
12. *Baldwin J. E.* Chem. Commun., 1976, N 18, p. 734.
13. *Kevill D. N., Weiler E. D., Cromwell N. H.* J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 1276.
14. *Knorr H., Ried W., Knorr Y., Dremek G. J.* prakt. Chem., 1978, Bd 320, S. 573.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
им. В. И. Ленина, Минск 220080

Поступило 3 XI 1986

УДК 547.722.2.07:542.957.2

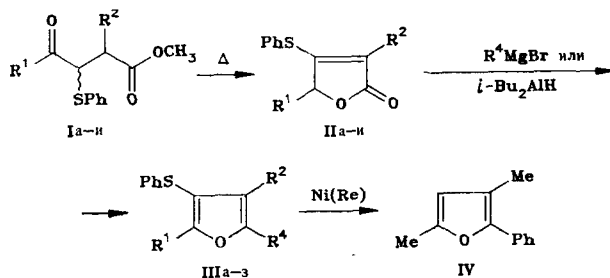
О. Г. Куликович, И. Г. Тищенко, Ю. Н. Ромашин

ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4-ОКСО-3-ФЕНИЛТИОАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ В ЗАМЕЩЕННЫЕ 4-ФЕНИЛТИО-2(5Н)-ФУРАНОНЫ И 3-ФЕНИЛТИОФУРАНЫ

Кипячение растворов метиловых и этиловых эфиров 4-оксо-3-фенилтиоалкановых кислот в толуоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты приводит с хорошими выходами к замещенным 4-фенилтио-2(5Н)-фуранонам. Последние при взаимодействии с диизобутиллаюминийгидридом или магнийорганическими соединениями превращаются в соответствующие 3-фенилтиофураны.

4-Оксоалкановые кислоты с успехом применяются в синтезе соединений фуранового ряда [1, 2]. Сведения об использовании этого класса веществ в синтезе алкилтио- и арилтиофуранов и их производных, представители которых обладают интересными химическими [3—5] и биологическими свойствами [6, 7], ограничиваются примерами получения замещенных 4-фенилтиотетрагидро-2-фуранонов [5, 8]. В настоящей работе найдены условия превращения эфиров 4-оксо-3-фенилтиоалкановых кислот (Ia—и) [9] в замещенные 4-фенилтио-2(5Н)-фураноны (IIa—и) и 3-фенилтиофураны (IIIa—з).

2(5Н)-Фураноны IIa—и образуются с выходами 56—95% при кипячении растворов соединений Ia—и в толуоле в присутствии эквимольных количеств *n*-толуолсульфокислоты. Циклизация соединений Ia—д, содержащих метильный заместитель в α -положении к сложноэфирной группе, протекает существенно быстрее, чем соединений Ie—и. Для завершения реакции в приведенных условиях в первом случае требуется около 1 ч, тогда как во втором необходимо кипячение реакционной массы в течение суток.



I, II а $R^1=H$, $R^2=Me$; б $R^1=R^2=Me$; в $R^1=Et$, $R^2=Me$; г $R^1=Bu$, $R^2=Me$; д $R^1=Ph$, $R^2=Me$; е $R^1=Et$, $R^2=H$; ж $R^1=Pr$, $R^2=H$; з $R^1=Bu$, $R^2=H$; и $R^1=C_5H_{11}$, $R^2=H$; III а $R^1=Pr$, $R^2=R^4=H$; б $R^1=R^2=Me$, $R^4=H$; в $R^1=Bu$, $R^2=Me$, $R^4=H$; г $R^1=R^2=R^4=Me$; д $R^1=R^2=Me$, $R^4=Et$; е $R^1=R^2=Me$, $R^4=Ph$; ж $R^1=Bu$, $R^2=Me$, $R^4=Et$; з $R^1=Bu$, $R^2=Me$, $R^4=Ph$

Соединения IIб,г,ж превращены в 3-фенилтиофураны IIIа—в известной реакцией с диизобутиллаюминийгидридом [10, 11]. Примечательно, что соединения IIб,г достаточно гладко превращаются в 2,4,5-тризамещенные 3-фенилтиофураны IIIг—з также при взаимодействии с реактивами Гриньяра.

Таким образом, хотя к настоящему времени имеется ряд публикаций, посвященных методам синтеза замещенных 4-фенилтио-2(5Н)-фу-

ранонов [4, 12—14] и 3-фенилтиофуранов [6, 7, 12, 14], подход, использованный в настоящей работе, делает доступными многие соединения этого ряда, получение которых известными методами затруднительно. Примером, иллюстрирующим возможность использования замещенных 3-фенилтиофуранов в синтезе малодоступных 2,3,5-тризамещенных фуранов, служит получение фурана IV при десульфуризации соединения IIIе никелем Ренея.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР 5—10% растворов исследуемых веществ в CCl_4 снимали на приборе Tesla BS-467A (60 МГц), внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры веществ сняты на спектрофотометре Specord 75-IR. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на оксиде алюминия (нейтральный, II степени активности), а также на силикагеле (проявление парами йода). Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1—3.

4-Фенилтио-2(5Н)-фураноны (IIа—и). Смесь 100 ммоль соединения Ia—и [9] и 19 г моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в 300 мл толуола кипятили с насадкой Дина—Старка в течение 1 ч (эфиры Ia—д) или в течение 1 сут (эфиры Iе—и). К реакционной массе добавляли 100 мл воды, органический слой отделяли, водный — экстрагировали эфиром. Органические слои объединяли, промывали насыщенным раствором хлорида натрия и разгоняли в вакууме, получая соединения IIа,б,г,д,ж. Соединения IIв,е,з,и были выделены хроматографически на колонке с силикагелем, элюент гексан—эфир, 2:1.

2-Пропил-, 2,4-диметил-, 2-бутил-4-метил-3-фенилтиофуран (IIIа—в). К раствору 6 ммоль 2(5Н)-фуранона IIб,г,ж в 3 мл абсолютного эфира при перемешивании по каплям приливали раствор 15 ммоль диизобутилалюминийгидрида в 30 мл петролейного эфира, поддерживая охлаждением температуру 20—22°C. Смесь перемешивали дополнительно 20 мин и разлагали 5% соляной кислотой (15 мл). Органический слой отделяли, водный — экстрагировали эфиром (3×5 мл). Объединенные вытяжки промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент гексан—эфир, 2:1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ [$T_{кип}, ^\circ\text{C}$]	n_D^{20}	$T, ^\circ\text{C}$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
				С	Н		С	Н	
IIа	69—70*			64,1	5,0	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	64,1	4,9	56
IIб	35—36*			65,6	6,0	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$	65,4	5,5	95
IIв		1,5782	16	66,4	6,2	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$	66,6	6,0	85
IIг	[171—172 (2 гПа)]	1,5592	17	68,8	7,0	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$	68,7	6,9	94
IIд	42—43*			71,8	5,3	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$	72,3	5,0	85
IIе		1,5763	16	65,5	5,6	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$	65,4	5,5	85
IIж	[169—170 (2 гПа)]	1,5526	17	66,7	6,1	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$	66,6	6,0	81
IIIз		1,5528	20	67,4	6,6	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$	67,7	6,5	80
IIIи		1,5506	20	68,2	7,1	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$	68,7	6,9	71
IIIа		1,5411	17	71,1	6,4	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}$	71,5	6,5	35
IIIб		1,5917	15	70,2	5,9	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}$	70,5	5,9	40
IIIв		1,5547	18	72,8	7,4	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OS}$	73,1	7,4	45
IIIг		1,5738	17	71,0	6,4	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}$	71,5	6,5	86
IIIд		1,5682	17	72,0	7,1	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OS}$	72,4	6,9	88
IIIе	63—64*			76,9	5,8	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OS}$	77,1	5,7	75
IIIж		1,5478	17	74,7	8,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OS}$	74,4	8,1	82
IIIз		1,6108	15	78,0	6,9	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OS}$	78,2	6,9	90

* Из 2-пропанола.

Спектры ПМР 4-фенилтио-2(5Н)-фуранонов IIa—и*

Соединение	Химический сдвиг, δ , м. д. (J , Гц)		
	5-Н	R ¹	R ²
IIa	4,15 (1H, к, $J=2$)	4,15 (1H, к, $J=2$)	1,71 (3H, т, $J=2$)
IIб	4,65 (1H, м, $J_1=2$, $J_2=7$)	1,20 (3H, д, $J=7$)	1,71 (3H, д, $J=2$)
IIв	4,4—4,7 (1H, м)	0,77 (3H, т, $J=7$); 1,0—1,6 (2H, м)	1,71 (3H, д, $J=2$)
IIг	4,4—4,7 (1H, м)	0,75 (3H, т, $J=7$); 0,9—1,5 (6H, м)	1,67 (3H, д, $J=2$)
IIд	5,3—5,4 (1H, м)	6,5—7,2 (5H, м)	1,77 (3H, д, $J=2$)
IIе	4,7—5,0 (1H, м)	0,94 (3H, т, $J=7$); 1,5—2,1 (2H, м)	5,12 (1H, д, $J=1$)
IIж	4,7—5,0 (1H, м)	0,97 (3H, т, $J=7$); 1,1—1,9 (4H, м)	5,12 (1H, д, $J=1$)
IIз	4,7—5,0 (1H, м)	0,91 (3H, т, $J=7$); 1,1—2,1 (6H, м)	5,12 (1H, д, $J=1$)
IIи	4,7—5,0 (1H, м)	0,85 (3H, т, $J=6$); 1,1—2,1 (8H, м)	5,12 (1H, д, $J=1$)

* В ИК спектрах полосы ν_{C-S} и $\nu_{C=O}$ наблюдаются в области 1630, 1760 см^{-1} соответственно для соединения IIa—д и 1575, 1760 см^{-1} — для соединений IIе—и. Сигналы протонов фенилтиогруппы проявляются в виде мультиплетов в области 7,0—7,6 м. д.

2,4,5-Тризамещенные 3-фенилтиофураны (IIIг—з). К алкил(арил)магнийбромиду, полученному из 12 ммоль Mg и 12 ммоль алкил(фенил)бромид, в 4 мл абсолютного эфира при перемешивании в течение 2 мин приливали раствор 4 ммоль 4-фенилтио-2(5H)-фуранона IIб,г в равном объеме эфира. Смесь перемешивали дополнительно 20 мин и гидролизовали 5% соляной кислотой (10 мл). Органический слой отделяли, водный — экстрагировали эфиром (3×5 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывали последовательно насыщенным водным раствором хлорида натрия и бикарбоната натрия, сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент гексан.

3,5-Диметил-2-фенилфуран (IV) получали восстановлением 1 г (3,6 ммоль) 3-фенилтиофурана (IIIе) никелем Ренея (4 г) при кипячении реакционной смеси в 20 мл изопропилового спирта. Соединение IV выделяли колоночной хроматографией на силикагеле в виде масляобразной жидкости. Выход 0,37 г (60%), n_D^{25} 1,5868. Спектр ПМР, δ : 2,10 (3H, д, $J=1$ Гц, CH_3); 2,20 (3H, д, $J=1$ Гц, CH_3); 5,70 (1H, уш. с, CH); 6,6—7,5 м. д. (5H, м, C_6H_5). Найдено: С 83,2; Н 7,1%. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено: С 83,7; Н 7,0%.

Таблица 3

Спектры ПМР 3-фенилтиофуранов IIIa—з*

Соединение	Химический сдвиг, δ , м. д. (J , Гц)		
	R ¹	R ²	R ³
IIIa	0,77 (3H, т, $J=7$); 1,0—1,7 (2H, м); 2,55 (2H, т, $J=7$)	6,13 (1H, д, $J=2$)	7,12 (1H, д, $J=2$)
IIIб	2,22 (3H, с)	1,75 (3H, д, $J=1$)	7,03 (1H, к, $J=1$)
IIIв	0,76 (3H, т, $J=6$); 0,9—1,6 (4H, м); 2,55 (2H, т, $J=7$)	1,74 (3H, д, $J=1$)	6,98 (1H, к, $J=1$)
IIIг	2,17 (3H, с)	1,65 (3H, с)	2,08 (3H, с)
IIIд	2,23 (3H, с)	1,71 (3H, с)	1,12 (3H, т, $J=7$); 2,43 (2H, к, $J=7$)
IIIе	2,33 (3H, с)	2,07 (3H, с)	6,6—7,5 (5H, м)
IIIж	0,76 (3H, т, $J=6$); 1,0—1,7 (4H, м); 2,2—2,7 (2H, м)	1,67 (3H, с)	1,09 (3H, т, $J=7$); 2,2—2,7 (2H, м)
IIIз	0,80 (3H, т, $J=6$); 1,0—1,7 (4H, м); 2,66 (2H, т, $J=7$)	2,06 (3H, с)	6,6—7,5 (5H, м)

* Сигналы протонов фенилтиогруппы проявляются в виде мультиплетов в области 6,6—7,1 м. д. В ИК спектрах соединений IIIa—з поглощение фуранового кольца наблюдается в области 1585 см^{-1} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сарджент М. В., Кресп Т. М.* В кн.: Общая органическая химия / Под ред. Н. К. Кочеткова. М.: Химия, 1985, т. 9, с. 117.
2. *Rao Y. S.* Chem. Rev., 1976, vol. 76, p. 625.
3. *Okazaki R., Negishi Y., Inamoto N.* J. Org. Chem., 1984, vol. 49, p. 3819.
4. *Takahashi Y., Hagiwara H., Uda H., Kosugi H.* Heterocycles, 1981, vol. 15, p. 225.
5. *Brownbridge P., Hunt P. G., Warren S.* Tetrah. Lett., 1983, N 32, p. 3391.
6. *Evers W. J., Heinsohn H. H., Vock M. H., Giacino C.* Pat. 4 041 186 (US); C. A., 1977, vol. 87, 152002.
7. *Hasegawa T.* Pat. 58 121 286 (Jap.); C. A., 1983, vol. 99, 158228.
8. *Prownbridge P., Egert E., Hunt P. G., Kennard O., Warren S.* J. Chem. Soc., Perkin 1, 1981, N 10, p. 2751.
9. *Куликович О. Г., Тищенко И. Г., Ромашин Ю. Н.* ХГС, 1988, № 2, с. 163.
10. *Minato H., Nagasaki T.* J. Chem. Soc., C, 1966, N 4, p. 377.
11. *Grieco P. A., Pogonowski C. S., Burke S. J.* Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 542.
12. *Isobe K., Fuse M., Kosugi H., Hagiwara H., Uda H.* Chem. Lett., 1979, N 7, p. 785.
13. *Bakuzis P., Bakuzis M. L. F.* J. Org. Chem., 1981, vol. 46, p. 235.
14. *Ishibashi H., Akai S., Choi H.-D., Nakagawa H., Tamura Y.* Tetrah. Lett., 1983, N 36, p. 3877.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина, Минск 220080

Поступило 22 IX 1986

УДК 547.284.3'315.3'361'722.3.07:542.954.2

Г. Г. Меликян, А. Б. Саргсян, В. С. Гири,
Р. Т. Григорян, Ш. О. Баданян**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5-ДИГИДРОФУРАНА, ФУРАНА
И ГЕКСАГИДРОБЕНЗОФУРАНА НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ
АЛКЕНИНОВ***

Изучена региохимия взаимодействия 1,2-, 1-замещенных производных 1-бутен-3-ина и его 4- и 2,4-замещенных производных изопреноидного типа с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном в присутствии окислительной системы ацетат марганца(III)—ацетат меди(II). Получены производные 4,5-дигидрофурана, фурана и гексагидробензофурана.

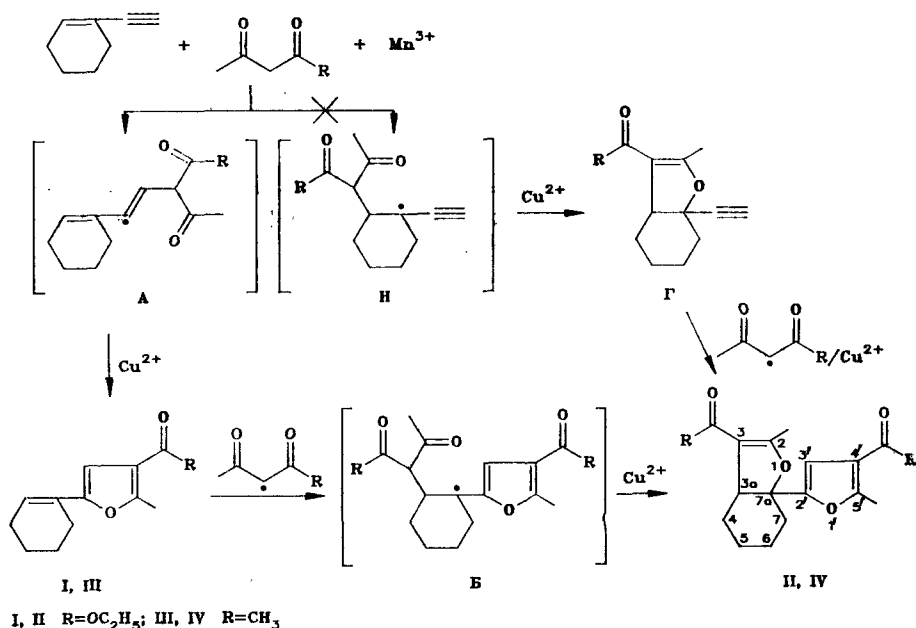
В последние годы радикальные реакции сопряженных систем с β -дикарбонильными соединениями, инициируемые ацетатом марганца, явились объектом детального изучения [2—6]. Показано, что в случае 1-алкен-3-инов региохимия процесса в основном зависит от структуры субстрата. 1-Бутен-3-ин реагирует с α, α -диоксоалкильными радикалами нерегioseлeктивно с соизмеримым участием как двойной, так и тройной связей [2, 3], в то время как в случае 2-, 4- и 2,4-замещенных 1-бутен-3-инов реакция протекает селективно по двойной связи [3, 5, 6].

В настоящей работе изучена региохимия взаимодействия сопряженных алкенинов с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном в присутствии ацетата марганца(III) при использовании в качестве субстратов 1,2-, 1-замещенных производных 1-бутен-3-ина, а также его 4- и 2,4-замещенных производных изопреноидного типа.

В качестве 1,2-дизамещенного производного 1-бутен-3-ина был выбран циклогексенацетилен. Взаимодействие его с ацетоуксусным эфиром в условиях, применяемых в аналогичных реакциях 1-алкен-3-инов [60—70°C, молярное соотношение субстрат—Mn(III)—адденд—Cu(II) 1:1:2:0,07], приводило лишь к продуктам осмоления, по-видимому, вследствие быстрой полимеризации винильных радикал-аддуктов, образующихся при присоединении α -карбэтоксиацетонильного радикала к тройной связи субстрата [3]. Роль ацетата меди(II) в данной реакции состоит в окислении промежуточных радикал-аддуктов [7], поэтому, можно было ожидать, что повышение концентрации ацетата меди(II) в реакционной смеси в значительной степени предотвратит процесс полимеризации благодаря эффективному взаимодействию его с винильными радикал-аддуктами. Действительно, варьированием условий реакций (молярное соотношение реагентов, температура) было найдено, что, судя по выходам продуктов, оптимальным следует считать проведение процесса в присутствии эквимольного количества ацетата меди(II) при 30°C. В этих условиях при взаимодействии циклогексенацетилена с ацетоуксусным эфиром образуются вещества I и II. Соединение I является результатом атаки α -карбэтоксиацетонильного радикала по тройной связи субстрата с последующей окислительной циклизацией радикал-аддукта А под действием ацетата меди(II). Соединение II может образоваться по двум альтернативным путям. Первый из них включает присоединение адденда к двойной связи продукта реакции I и последующую окислительную циклизацию α -фурил-алкильного радикал-аддукта Б. Второй путь состоит в атаке α -карб-

* Сообщение 137 серии «Реакции неопределенных соединений». Сообщение 136 см. [1].

этоксиацетонильного радикала по двойной связи субстрата, в циклизации пропаргильного радикал-аддукта В в ацетиленовый дигидрофуран Г и в повторном взаимодействии последнего с аддендом по тройной связи.



Второй путь образования вещества II маловероятен, поскольку если бы соединение Г образовалось в процессе реакции, то вследствие значительно более низкой реакционной способности изолированной тройной связи по сравнению с сопряженными системами его неизбежно удалось бы зафиксировать в продуктах взаимодействия, как в аналогичной реакции винил- и изопропенилацетилена [3]. Образование вещества I является неожиданным, так как в случае винил- и изопропенилацетилена соединения аналогичной структуры ранее выделить не удалось и образование их постулировалось в качестве промежуточных продуктов реакции [2, 3]. По-видимому, наличие алкильного заместителя при концевом атоме углерода винильной группы из-за совокупности стерических и электронных факторов понижает реакционную способность соединения I по сравнению с аналогами — 3-карбэтоксид(ацетил)-2-метил-5-винилфураидами [2, 3]. Справедливость такого предположения подтверждается кинетическими данными по относительной реакционной способности стирола и *транс*- β -метилстирола [8].

Чтобы доказать, что вещество II образуется в результате вторичной реакции соединения I, последнее после выделения в индивидуальном состоянии с помощью колоночной хроматографии повторно вводили во взаимодействие с ацетоуксусным эфиром. Действительно, в результате реакции с высоким выходом образовалось соединение II. Следующим шагом в изучении данной реакции явилось проведение взаимодействия циклогексенилацетилена с ацетоуксусным эфиром с молярным соотношением субстрат— Mn(III) —адденд— Cu(II) = 1 : 3 : 6 : 3. В этом случае в качестве единственного продукта с высоким выходом было получено соединение II. Экспериментальные данные позволяют утверждать, что взаимодействие циклогексенилацетилена с ацетоуксусным эфиром протекает региоселективно по тройной связи, несмотря на то, что структура II формально свидетельствует о нерегиоселективном протекании процесса.

Физико-химические характеристики соединений I—IV, VI, VIII, X

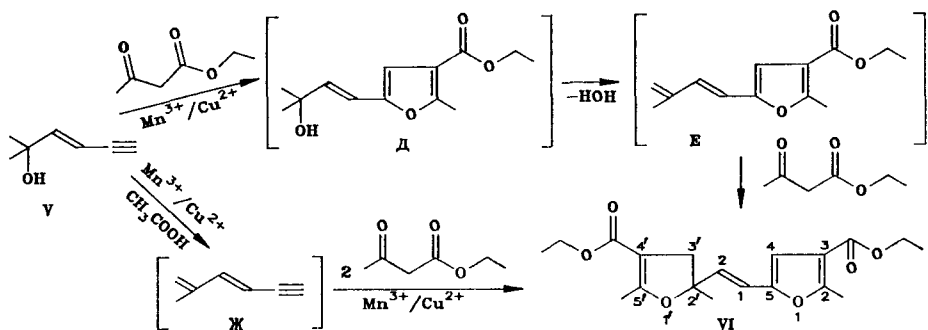
Соединение	n_D^{20} ($T_{пл}, ^\circ C$)	R_f^*	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %**
			С	Н		С	Н	
I	1,5268	0,65	71,9	8,0	$C_{14}H_{18}O_3$	71,8	7,7	19
II	(40—41)	0,33	66,3	7,3	$C_{20}H_{26}O_6$	66,3	7,2	23; (77); [60]
III	(54—55)	0,77	76,9	8,2	$C_{13}H_{16}O_2$	76,4	7,8	24
IV	(89—90)	0,36	71,3	7,6	$C_{18}H_{22}O_4$	71,5	7,3	20; (70); [63]
VI	1,5155	0,66	65,2	6,3	$C_{19}H_{24}O_6$	65,5	6,9	36
VIII	1,5120	0,59	70,5	8,9	$C_{18}H_{26}O_4$	70,6	8,5	48
X	1,4935	0,63	71,0	8,5	$C_{19}H_{28}O_4$	71,2	8,7	50

* Элюент — смесь гексана с эфиром, 2:1 (для I, II), 1:3 (для III, IV, VIII, X), 1:2 (для VI).

** В квадратных скобках приведен выход при молярном соотношении реагентов 1:3:6:3; в круглых скобках для соединения II приведен выход из соединения I, для соединения IV — из соединения III.

В спектре ПМР соединения II сигнал группы $7-CH_2$ смещен в слабое поле относительно сигналов остальных метиленовых групп циклогексанового кольца ($4-CH_2$, $5-CH_2$, $6-CH_2$) из-за дезэкранирующего влияния ароматического ядра. Исключительно интересен обнаруженный факт магнитной неэквивалентности метиленовых протонов карбэтоксильной группы, находящейся в положении 3 дигидрофуранового кольца. Сигнал группы CH_2 вместо ожидаемого квадруплета обнаруживается в виде АВХ₃-системы, в которой геминальная КССВ метиленовых протонов составляет 10,9 Гц. Причиной этого, по-видимому, является заторможенность вращения относительно связи $C_{(3)}-COOCH_2CH_3$, обнаруженная построением молекулярных моделей. Для сравнения следует отметить, что в случае $4'-COOCH_2CH_3$ вращение относительно связи $C-C$, соединяющей данную группу с фурановым кольцом, незатруднено.

Во взаимодействие с циклогексенацетиленом в качестве карбонильного компонента вовлечен также ацетилацетон, при этом по сравнению с рассмотренной выше реакцией ацетоуксусного эфира химизм процесса полностью сохраняется. При молярном соотношении субстрат—Mn(III)—адденд—Cu(II) = 1:1:2:1 образуются вещества III и IV. Последнее является единственным продуктом реакции при использовании молярного соотношения реагентов 1:3:6:3. В этом случае также показано, что соединение III при взаимодействии с ацетилацетоном приводит к веществу IV с высоким выходом.



1-Замещенное производное 1-бутен-3-ина — Е-5-гидрокси-5-метил-3-гексен-1-ин (V) — при взаимодействии с ацетоуксусным эфиром вместо ожидаемого производного фурана Д привело к неожиданному синтетическому результату — соединению VI. Последнее может образоваться либо из интермедиата Д при его дегидратации в диен Е и при

Спектральные характеристики соединений I—IV, VI, VIII, X

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹	Спектр ПМР, м. д. (J, Гц)	Масс-спектр, М ⁺
I	3142 (C—H фуранового кольца), 1717 (COOC ₂ H ₅), 1608, 1555 (C=C фуранового кольца)	(60 МГц, CCl ₄): 1,25 (3H, т, 3-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{CH₃-CH₂} =7,3); 1,45—1,85 (4H, м, 2CH ₂); 1,90—2,30 (4H, м, 2CH ₂); 2,47 (3H, с, 2-CH ₃); 4,16 (2H, кв, 3-COOCCH ₂ CH ₃); 6,15 (1H, м, 2'-H); 6,23 (1H, с, 4'-H)	234
II	3150 (C—H фуранового кольца), 1715, 1690 (2COOC ₂ H ₅), 1645 (C=C дигидрофуранового кольца), 1615, 1582 (C=C фуранового кольца)	(360 МГц, CDCl ₃): 1,293 (3H, т, 3-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{CH₃-CH₂} =7,4); 1,18—1,95 (6H, м, 4-CH ₂ , 5-CH ₂ , 6-CH ₂); 2,051 (2H, 4'-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{CH₃-CH₂} =6,5); 2,207 (3H, д, 2-CH ₃ , J _{2-CH₃-3a-H} =1,4); 2,567 (3H, с, т, 7-CH ₂ , J _{7-CH₂-6-CH₃} =6,5); 2,207 (3H, д, 2-CH ₃ , J _{2-CH₃-3a-H} =6,1); 4,182 (2H, центр ABX ₃ -системы, 5'-CH ₃); 3,415 (1H, т, кв, 3a-H, J _{3a-H-4-CH₂} =6,1); 4,276 (2H, кв, 4'-COOCCH ₂ CH ₃); 3-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{H_A-H_B} =10,9, J _{CH₃-H_A(H_B)} =7,1); 4,276 (2H, кв, 4'-COOCCH ₂ CH ₃); 6,54 (1H, с, 3'-H)	362
III	3150 (C—H фуранового кольца), 1682 (C=O), 1589, 1555 (C=C фуранового кольца)	(60 МГц, CD ₃ OD): 1,40—1,80 (4H, м, 2-CH ₂); 1,90—2,30 (4H, м, 2-CH ₂); 2,31 (3H, с, 3-COCH ₃); 2,47 (3H, с, 2-CH ₃); 6,21 (1H, м, 2'-H); 6,38 (1H, с, 4'H)	204
IV	3118 (C—H фуранового кольца), 1688 (C=O), 1630, 1605 (C=C), 1577 (C=C фуранового кольца)	(60 МГц, CCl ₄): 1,18—2,05 (8H, м, 4-CH ₂ , 5-CH ₂ , 6-CH ₂ , 7-CH ₂); 2,13 (3H, с, 3-COCH ₃); 2,18 (3H, д, 2-CH ₃ , J _{2-CH₃-3a-H} =1,2); 2,29 (3H, с, 4'-COCH ₃); 2,52 (3H, с, 5'-CH ₃); 3,37 (1H, м, 3a-H); 6,55 (1H, с, 3'-H)	302
VI	3138 (C—H фуранового кольца), 1725, 1705 (2COOC ₂ H ₅), 1648 (C=C дигидрофуранового кольца), 1605, 1555 (C=C фуранового кольца)	(400 МГц, CDCl ₃): 1,251 (3H, т, 4'-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{CH₃-CH₂} =7,20); 1,319 (3H, т, 3-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{CH₃-CH₂} =7,24); 1,508 (3H, с, 2'-CH ₃); 2,208 (3H, расщепл. с, 5'-CH ₃); 2,554 (3H, с, 2-CH ₃); 2,838 (2H, центр ABX ₃ -системы, 3'-CH ₂ H _B , J _{5'-CH₃-3'-H_A(H_B)} ≈1,2); 4,136 (2H, кв, 4'-COOCCH ₂ CH ₃); 4,253 (2H, кв, 3-COOCCH ₂ CH ₃); 6,459 (1H, с, 4'-H); 6,214 (1H, д, 2-H _B , J _{2-H_B-1-H_A} =15,76); 6,247 (1H, д, 1-H _A)	—
VIII	3470 шир. (O—H), 2250 (C≡C), 1700 (COOC ₂ H ₅), 1652 (C=C дигидрофуранового кольца)	(250 МГц, CDCl ₃): 1,25 (3H, т, 3-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{CH₃-CH₂} =7,2); 1,46 (3H, с, 3'-CH ₃); 1,61 (3H, д, 7'-CH ₃ , J _{7'-CH₃-6'-H} =1,0); 1,67 (3H, д, CH ₃ , J _{CH₃-6'-H} =1,5); 2,17 (3H, т, 2-CH ₃ , J _{2-CH₃-4-H_A(H_B)} =1,5); 2,05—2,35 (4H, м, 4'-CH ₂ , 5'-CH ₂); 2,50 (1H, с, OH); 3,03 (2H, центр ABX ₃ -системы, 4-CH ₂ H _B , J _{H_A-H_B} =14,4, J _{4-H_A-5-H} =8,3, J _{4-H_B-5-H} =10,6); 4,14 (2H, кв, 3-COOCCH ₂ CH ₃); 5,13 (1H, расщепл. т, 6'-H, J _{6'-H-5'-CH₃} ≈5,1); 5,18 (1H, д, д, 5-H)	—
X	3460 шир. (O—H), 2245 (C≡C), 1705 (COOC ₂ H ₅), 1655 (C=C дигидрофуранового кольца)	(250 МГц, CDCl ₃): 1,26 (3H, т, 3-COOCCH ₂ CH ₃ , J _{CH₃-CH₂} =7,2); 1,46 (3H, с, 3'-CH ₃); 1,59 (3H, с, 5-CH ₃); 1,62 (3H, д, 7'-CH ₃ , J _{7'-CH₃-6'-H} =1,0); 1,67 (3H, д, CH ₃ , J _{CH₃-6'-H} =1,5); 2,16 (3H, т, 2-CH ₃ , J _{2-CH₃-4-H_A(H_B)} =1,5); 2,05—2,40 (4H, м, 4'-CH ₂ , 5'-CH ₂); 2,37 (1H, (1H, с, OH); 3,00 (2H, центр ABX ₃ -системы, 4-CH ₂ H _B , J _{H_A-H_B} =14,5); 4,14 (2H, кв, 3-COOCCH ₂ CH ₃); 5,15 (1H, т, секст, 6'-H, J _{6'-H-5'-CH₃} =7,2)	—

Анализ ТСХ проведен на пластинках Silufol UV-254, обнаружение — насыщенным раствором KMnO_4 .

Соединение V получено обратной реакцией Фаворского из 2,7-дигидрокси-2,7-диметил-3-октен-5-ина [13]. Соединения VII и IX синтезированы конденсацией винил-ацетилена и изопропенилацетилена с 6-метил-5-гептен-2-оном [14].

3-Карбэтоксн-2-метил-5-(1-циклогексенил)фуран (I) и 3-карбэтоксн-2-метил-7а-(4'-карбэтоксн-5'-метил-2'-фурил)гексагидробензофуран (II). К раствору 25 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 75 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют 25 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 ммоль ацетоуксусного эфира, 25 ммоль циклогексенацетилена и нагревают в атмосфере аргона при 30 °С до исчезновения коричневой окраски (3 ч). Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, фильтруют, фильтрат разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают водой, насыщенным раствором соды, водой, сушат MgSO_4 . Эфир испаряют в вакууме, индивидуальные продукты реакции I и II выделяют с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40—100 мкм), образец—сорбент, 1 : 50, элюент смесь гексана с эфиром, 2 : 1, контроль методом ТСХ.

3-Карбэтоксн-2-метил-7а-(4'-карбэтоксн-5'-метил-2'-фурил)гексагидробензофуран (II). А. Аналогично из 0,64 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,64 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,28 ммоль ацетоуксусного эфира, 0,64 ммоль соединения I в 10 мл уксусной кислоты получают вещество II, элюент — смесь гексана с эфиром, 2 : 1.

Б. Аналогично из 37,5 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 37,5 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 75 ммоль ацетоуксусного эфира, 12,5 ммоль циклогексенацетилена в 90 мл уксусной кислоты получают соединение II, элюент смесь гексана с эфиром, 1 : 1.

3-Ацетил-2-метил-5-(1-циклогексенил)фуран (III) и 3-ацетил-2-метил-7а-(4-ацетил-5-метил-2-фурил)гексагидробензофуран (IV). Аналогично из 25 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 ммоль ацетилацетона, 25 ммоль циклогексенацетилена в 75 мл уксусной кислоты получают вещества III и IV, элюент смесь гексана с эфиром, 3 : 1.

3-Ацетил-2-метил-7а-(4-ацетил-5-метил-2-фурил)гексагидробензофуран (IV). А. Аналогично из 0,98 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,98 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,96 ммоль ацетилацетона, 0,98 ммоль соединения III в 15 мл уксусной кислоты (конверсия исходного 75 %) получают вещество IV, элюент смесь гексана с эфиром, 3 : 1.

Б. Аналогично из 37,5 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 37,5 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 75 ммоль ацетилацетона, 12,5 ммоль циклогексенацетилена в 90 мл уксусной кислоты (2 ч) получают соединение IV, элюент смесь гексана с эфиром, 1 : 1.

(Е)-3-Карбэтоксн-2-метил-5-[1-этинил-2-(4-карбэтоксн-2,5-диметил-2,3-дигидро-2-фурил)]фуран (VI). Аналогично из 9,6 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9,6 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 19,2 ммоль ацетоуксусного эфира, 8 ммоль вещества V в 40 мл уксусной кислоты получают соединение VI, элюент смесь гексана с эфиром, 3 : 1.

3-Карбэтоксн-2-метил-5-(3-гидрокси-3,7-диметил-6-октен-1-инил)-4,5-дигидрофуран (VIII) получают аналогично из 0,7 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 ммоль ацетоуксусного эфира, 10 ммоль соединения VII в 50 мл уксусной кислоты при 60 °С (20 мин), элюент смесь гексана с эфиром, 3 : 1.

3-Карбэтоксн-2,5-диметил-5-(3-гидрокси-3,7-диметил-6-октен-1-инил)-4,5-дигидрофуран (X). Аналогично из 0,7 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 ммоль $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 ммоль ацетоуксусного эфира, 10 ммоль соединения IX в 50 мл уксусной кислоты при 60 °С (20 мин) получают вещество X, элюент смесь гексана с эфиром, 3 : 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меликян Г. Г., Бабаян Э. В., Тосунян А. А., Баданян Ш. О. Арм. хим. журн., 1987, т. 40, с. 452.
2. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. ХГС, 1980, № 7, с. 884.
3. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. ХГС, 1982, № 1, с. 19.
4. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Мкртчян В. М., Баданян Ш. О. ХГС, 1985, № 3, с. 308.
5. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. Арм. хим. журн., 1981, т. 34, с. 1011.
6. Меликян Г. Г., Саргсян А. Б., Баданян Ш. О. Арм. хим. журн., 1986, т. 39, с. 228.

7. Никишин Г. И., Троянский Э. И. ЖВХО, 1979, № 2, с. 169.
8. Heiba E. I., Dessau R. M., Koehl W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 5905.
9. Free Radicals / Ed. J. K. Kochi. New York; London; Sydney; Toronto: John Wiley & Sons, 1973, p. 92.
10. McQuillin F. J., Wood M. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1976, N 16, p. 1762.
11. Burrell J. W. K., Garwood R. F., Jackman L. M., Oskay E., Weedon B. C. L. J. Chem. Soc., C. 1966, N 23, p. 2144.
12. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, гл. 10.
13. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Чухаджян Г. А., Мацоян С. Г. ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 2004.
14. Варганян С. А., Чухаджян Г. А., Жамагорцян В. Н. Изв. АН АрмССР. Хим. науки, 1959, т. 12, с. 107.

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван 375094

Поступило 31 VII 1986

Индийский институт химической биологии, Калькутта

УДК 547.717.04:541.634:543.422.25

А. С. Москаленко, И. И. Червин, А. В. Просяник,
Р. Г. Костяновский

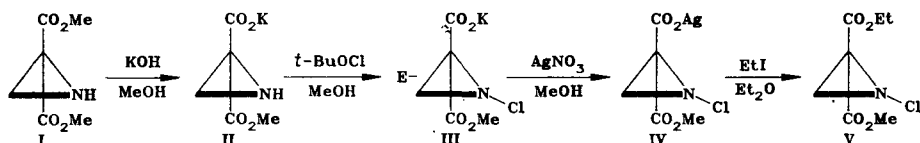
СТЕРЕОИЗБИРАТЕЛЬНОЕ *транс*-N-ХЛОРИРОВАНИЕ К-СОЛИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА АЗИРИДИН-2,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ*

При хлорировании К-соли метилового эфира азиридин-2,2-дикарбон-овой кислоты образуется преимущественно *транс*-1-хлоразиридин. Из него получены Ag-соль и далее смешанный метилэтиловый эфир, а также три-метиламмониевая и α -фенилэтиламмониевая соли. В спектре ПМР Е-изо-мера последней наблюдаются сигналы диастереомеров, что открывает принципиальную возможность разделения на антиподы.

транс-Стереоспецифичность нуклеофильного замещения по сложно-эфирной группе 1-метоксиазиридин-2,2-дикарбонowego эфира [2, 3] явля-ется основой схемы полного разделения на антиподы [4], а также синтеза диастереомерно чистых производных, необходимых для опре-деления инверсионных барьеров по кинетике эпимеризации [2].

Подобные превращения не удастся осуществить с N-хлоразиридин-2,2-дикарбонowymi эфирами [5], которые дехлорируются нуклеофи-лами: диэтиловый эфир под действием диметиламина в эфире [5], а диметилловый эфир азиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (I) — эквива-лентным количеством КОН или MeONa в абсолютном метаноле, как показано в настоящей работе.

Однако К-соль монометилового эфира N-хлоразиридин-2,2-дикарбо-новой кислоты (III) удалось получить другим путем — хлорированием монокалиевой соли II, образующейся при обработке диэфира I экви-молярным количеством КОН в метаноле.

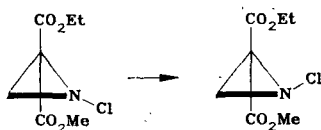


При этом соль III образуется преимущественно в *транс*-форме (по данным ПМР $E/Z=7,5$), так как более сольватированная в полярном растворителе карбоксилатная группа препятствует *цис*-подходу хло-рирующего реагента. При дальнейших превращениях по указанной схеме сохраняется преимущественное содержание Е-изомера (см. экспе-риментальную часть).

Следует отметить, что несмотря на известное легкое сольволитическое расщепление N-хлоразиридинов солями серебра [6] из калиевой соли N-хлоразиридина III ионным обменом с количественным выходом полу-чена серебряная соль N-хлоразиридина IV, охарактеризованная по спектру ПМР. Сохранение N-хлоразиридинового цикла в последней под-тверждено также превращением ее в смешанный эфир V, который по спектру ПМР протонов цикла и метоксигруппы сходен с диметилловым эфиром N-хлоразиридин-2,2-дикарбоновой кислоты [7]. Обогащение эфира V Е-изомером по сравнению с исходной солью IV можно объяс-

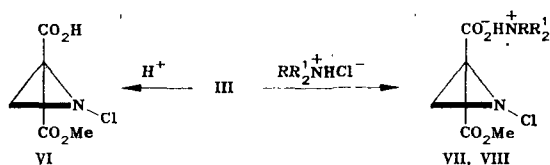
* Сообщение 55 серии «Асимметрический азот». Сообщение 54 см. [1].

нить пространственными препятствиями для алкилирования изомера Z-IV.



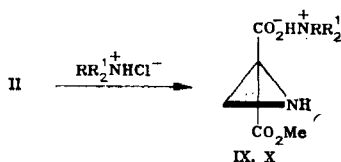
Из кинетики E—Z-изомеризации эфира V найдено значение инверсионного барьера атома N ($\Delta G_{\text{инв}}^\ddagger = 24,0 \pm 0,02$ ккал/моль при 56°C в бензоле; равновесное соотношение E/Z=48/52), которое можно рассматривать как оценочное, так как скорость инверсии значительно изменяется в присутствии неконтролируемых примесей. Для сравнения можно привести известные величины $\Delta G_{\text{инв}}^\ddagger$ хлоразиридинов (для 1-хлор-2-метилазиридина в CCl_4 при 80°C $\Delta G_{\text{инв}}^\ddagger = 26,8$ ккал/моль [8], для 1-хлор-2,2-дифенилазиридина $\Delta G_{\text{инв}}^\ddagger \sim 24$ ккал/моль [9]).

Из K-соли хлоразиридина III удается получить как устойчивую в растворе свободную кислоту VI, так и ее триметиламмониевую (VII) и α -фенилэтиламмониевую (VIII) соли.



VII $R=R'=Me$; VIII $R=Ph(Me)CH$, $R'=H$

Для подтверждения того, что при этом не происходит дехлорирования, получены заведомые дехлорированные соли IX и X и показано их отличие от хлорированных аналогов VII и VIII (см. экспериментальную часть).



IX $R=R'=Me$; X $R=Ph(Me)CH$, $R'=H$

Таким образом, показана принципиальная возможность разделения на антиподы 1-хлоразиридин-2,2-дикарбоновых эфиров через соль III и далее по общей схеме, разработанной в работе [4]. Причем имеется возможность контроля такого разделения, так как диастереомеры соли E-VIII различаются по спектру ПМР протонов А-Н и В-Н азиридинового цикла (см. экспериментальную часть).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР измерены на спектрометре Bruker WM-400, ИК спектры — на приборе UR-20 в микрослое.

Диметилловый эфир азиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (I) получен по методике [7], $T_{\text{кип}} 67^\circ\text{C}$ (2 мм), $n_D^{20} 1,4506$.

Монокалиевая соль метилового эфира азиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (II). К раствору 1,60 г (10 ммоль) диэфира I в 10 мл абсолютного метанола при перемешивании добавляют раствор 0,56 г (10 ммоль) КОН в 10 мл абсолютного метанола и смесь выдерживают 12 ч. Затем добавляют 200 мл абсолютного эфира, выпавшую соль II отделяют, промывают эфиром и сушат в вакууме. Выход 1,74 г (95%). Спектр ПМР (CD_3OD): 2,05 (д, А-Н, $J_{\text{AB}} = -1,5$ Гц); 2,10 (д, В-Н); 3,74 м. д. (с, CH_3O).

Калиевая соль метилового эфира 1-хлоразиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (III). К раствору 0,92 г (5 ммоль) соли II в 30 мл абсолютного метанола за 2 мин добавляют 0,55 г (5 ммоль) *трет*-бутилгипохлорита и перемешивают 10 мин. Соль III без выделения характеризуют по спектру ПМР (CD_3OD): Е-изомер: 2,66 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,7$ Гц); 2,75 (д, В-Н); 3,83 (с, CH_3O); Z-изомер: 2,66 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,7$ Гц); 2,80 (д, В-Н); 3,75 м. д. (с, CH_3O); соотношение Е/Z=7,5.

Серебряная соль метилового эфира 1-хлоразиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (IV). К раствору К-соли III, полученному в предыдущем опыте, добавляют раствор 0,85 г (5 ммоль) AgNO_3 в 50 мл абсолютного метанола. Выпавшую Ag-соль IV отфильтровывают, промывают абсолютным метанолом (5×50 мл) и сушат в вакууме в темноте (на свету темнеет). Выход 1,43 г (100% в расчете на соль II, взятую для хлорирования). Соль IV идентифицируют по спектру ПМР (CD_3OD): Е-изомер: 2,67 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,9$ Гц); 2,78 (д, В-Н); 3,82 (с, CH_3O); Z-изомер: 2,64 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,9$ Гц); 2,79 (В-Н); 3,74 м. д. (с, CH_3O); соотношение Е/Z=1,7. Изменение соотношения изомеров по сравнению с исходной солью III обусловлено изомеризацией, так как спектр снят через 3 ч после приготовления раствора.

Метилэтиловый эфир 1-хлоразиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (V). К суспензии 1,43 г (5 ммоль) соли IV в 10 мл абсолютного эфира при 0°C добавляют 1,66 г (10 ммоль) йодистого этила, перемешивают 3 ч при 0°C, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. Выход 0,31 г (30%), масло, n_D^{20} 1,4648. ИК спектр: 1732, 1753 cm^{-1} (СО). Спектр ПМР (CDCl_3): Е-изомер: 1,27 (т, CH_3); 2,80 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,9$ Гц); 2,96 (д, В-Н); 3,88 (с, CH_3O); 4,24 (д, к, CH_2O , ABX_3 , $\Delta\nu_{\text{AB}} = 1,0$ $^2J_{\text{AB}} = ^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{BX}} = 7,1$ Гц); Z-изомер: 1,33 (т, CH_3); 2,79 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,9$ Гц); 2,96 (д, В-Н); 3,78 (с, CH_3O); 4,35 м. д. (м, CH_2O , ABX_3 , $\Delta\nu_{\text{AB}} = 7,0$ Гц, $^2J_{\text{AB}} = 6,9$, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{BX}} = 7,1$ Гц). Соотношение изомеров Е/Z=21. Найдено: N 6,70%. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClNO}_4$. Вычислено: N 6,74%.

Монометилловый эфир 1-хлоразиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (VI). К раствору 0,29 г (1 ммоль) К-соли III в 3 мл CD_3OD добавляют ионообменную смолу Dowex 50B $\times 12$ 200/400 и встряхивают до кислой реакции раствора (рН ~3). Раствор декантируют и вещество идентифицируют по спектру ПМР (CD_3OD): Е-изомер: 2,86 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -3,2$ Гц); 2,69 (д, В-Н); 3,89 (с, CH_3O); Z-изомер: 2,85 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -3,2$ Гц); 2,93 (д, В-Н); 3,80 м. д. (с, CH_3O). Соотношение изомеров Е/Z=1,6 через 3 ч после выделения вещества. Судя по спектру, монокислота VI устойчива в растворе при 20°C.

Триметиламмониевая соль метилового эфира 1-хлоразиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (VII). К раствору 0,22 г (1 ммоль) соли III в 1 мл CD_3OD добавляют раствор 96 мг (1 ммоль) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ в 1 мл CD_3OD , перемешивают 30 мин и отделяют осадок KCl. Соль идентифицируют по спектру ПМР (CD_3OD): Е-изомер: 2,62 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -3,0$ Гц); 2,72 (д, В-Н); 2,82 (с, Me_3N^+); 3,77 (с, CH_3O); Z-изомер: 2,62 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,6$ Гц); 2,75 (д, В-Н); 2,82 (с, Me_3N^+); 3,68 м. д. (с, CH_3O). Соотношение изомеров Е/Z=7,5.

α -Фенилэтиламмониевая соль метилового эфира 1-хлоразиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (VIII). Получают аналогично предыдущему из соли III и гидрохлорида α -фенилэтиламина в CD_3OD и идентифицируют по спектру ПМР (CD_3OD): Е-изомер: 2,61 и 2,62 (два д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,7$ Гц, наблюдаются сигналы диастереомеров в соотношении 1:1); 2,75 и 2,76 (два д, В-Н, сигналы диастереомеров 1:1); 3,82 (с, CH_3O); Z-изомер: 2,67 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = -2,7$ Гц); 2,80 (д, В-Н); 3,73 (с, CH_3O); для обоих изомеров: 1,64 (д, CH_3 , $^3J = 7,1$); 4,46 (к, СН); 7,3—7,5 м. д. (м, Ph). Соотношение изомеров Е/Z=7,5.

Триметиламмониевая соль метилового эфира азиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (IX). Получают аналогично предыдущему из соли II и $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ в CD_3OD и идентифицируют по спектру ПМР (CD_3OD): 1,98 (д, А-Н, $^2J_{\text{AB}} = 1,5$ Гц); 2,04 (д, В-Н); 3,68 м. д. (с, CH_3O).

α -Фенилэтиламмониевая соль метилового эфира азиридин-2,2-дикарбоновой кислоты (X). Получают аналогично предыдущему из соединения II и гидрохлорида α -фенилэтиламина в CD_3OD и характеризуют по спектру ПМР (CD_3OD): 2,03 (у. с, А-Н, $^2J_{\text{AB}}$ не наблюдается); 2,07 (у. с, В-Н); 3,73 (с, CH_3O); 1,63 (д, CH_3 , $J = 7,1$); 4,45 (к, СН); 7,35—7,50 м. д. (м, Ph).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варламов С. В., Кадоркина Г. К., Костяновский Р. Г. ХГС, 1988, № 3, с. 390.
2. Костяновский Р. Г., Рудченко В. Ф., Просяник А. В., Исобаев М. Д., Червин И. И., Марков В. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 628.
3. Золотой А. Б., Дьяченко О. А., Атовмян Л. О., Рудченко В. Ф., Червин И. И., Костяновский Р. Г. ХГС, 1984, № 1, с. 48.
4. Костяновский Р. Г., Рудченко В. Ф. ДАН, 1976, т. 231, с. 878.
5. Просяник А. В., Бондаренко С. В., Марков В. И. ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 1554.
6. Gassman R. G., Dydop D. K. J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1543.
7. Просяник А. В., Москаленко А. С. ЖОрХ, 1985, т. 21, с. 2466.
8. Костяновский Р. Г., Червин И. И., Афанасьев В. А., Фомичев А. А., Самойлова З. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 3, с. 726.
9. Forni A., Moretti I., Torre G., Bruckner S., Malpezzi L., DiSilvestro G. J. Chem. Soc., Perkin 2, 1984, N 4, p. 791.

Институт химической физики
АН СССР, Москва 117977

Поступило 24 IX 1986

УДК 547.139.24'284.3'863.19:541.572.6'65

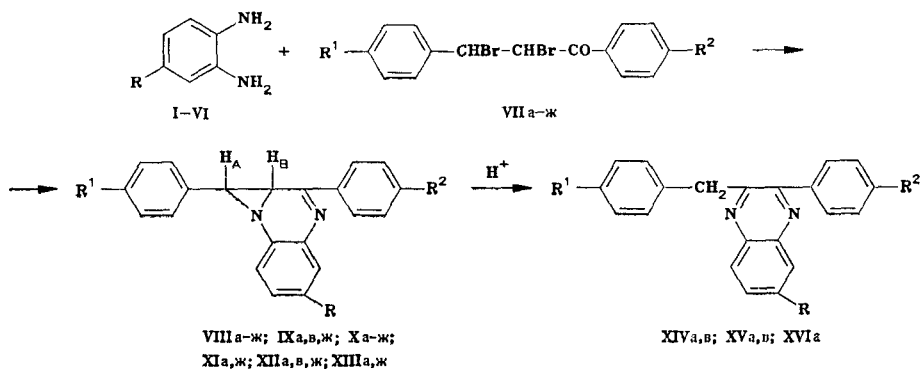
В. Д. Орлов, Н. П. Воробьева, Н. Н. Деменкова,
В. С. Чесновский, Ф. Г. Яременко

АЗИРИДИНИЛКЕТОНЫ И ИХ ЦИКЛИЧЕСКИЕ АНИЛЫ

8*. 1,2-ДИАРИЛ-1,1а-ДИГИДРОАЗИРИНО[1,2-а]ХИНОКСАЛИНЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ *о*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ И ХАЛКОНДИБРОМИДОВ

Реакцией 4-*R*-замещенных ($R = \text{Br}, \text{Cl}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}\equiv\text{N}, \text{NO}_2$) 1,2-фенилендиаминов с 1,3-диарил-2,3-дибром-1-пропанолами в присутствии триэтиламина получены 1,2-диарил-5-*R*-1,1а-дигидроазирино[1,2-а]хиноксалины, изомеризующиеся в кислой среде в 2-арил-3-арилметил-7-*R*-хиноксалины. Измерены дипольные моменты и обсуждена полярность синтезированных соединений.

Интерес к химии производных азиринохиноксалина обусловлен характерной для них фото- и термохромией, высокой реакционной способностью образующихся на их основе илидов [1—6]. Но до настоящего времени описаны азиринохиноксалины лишь на основе 1,2-фенилендиамин (I). Развивая предыдущие исследования [1, 5], мы поставили себе целью изучить продукты реакции соединения I и его 4-*R*-замещенных (II—VI) с 1,3-диарил-2,3-дибром-1-пропанолами (VIIа—ж); реакция осуществлялась кипячением исходных соединений в метаноле** в присутствии триэтиламина:



I, VIII, XIV $R = \text{H}$; II, IX, XV $R = \text{Br}$; III, X $R = \text{Cl}$; IV, XI $R = \text{OC}_2\text{H}_5$; V, XII, XVI $R = \text{CN}$; VI, XIII $R = \text{NO}_2$; VII—XVI а $R^1 = R^2 = \text{H}$; б $R^1 = \text{Br}$, $R^2 = \text{H}$; в $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Br}$; г $R^1 = R^2 = \text{Br}$; д $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Cl}$; е $R^1 = R^2 = \text{Cl}$; ж $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$

Во всех случаях получены индивидуальные соединения, которые по данным элементного анализа и спектральным свойствам отвечают структуре производных 1,1а-дигидроазирино[1,2-а]хиноксалина (табл. 1).

Так, в ближней УФ области эти соединения содержат не менее трех полос поглощения, с ростом длины волны монотонно убывающих по интенсивности, т. е. наблюдается картина, типичная для поглощения хромофора $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}-\text{Ar}$ [7]. В ИК спектрах отмечаются ха-

* Сообщение 7 см. [1].

** Применение других спиртов сопряжено с повышением температуры кипения реакционной смеси и, как следствие, ускорением вторичных процессов 1,3-диполярного присоединения [1].

1,2-Диарил-5-R-1,1а-дигидроазирино[1,2-а]хиноксалины

Соединение*	$T_{пл}, ^\circ C$	R_f	УФ спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %	Выход, %
VIIIa	124	0,53	345 (7,3), 310 (10,9), 257 (33,9)	—	—	—	39
VIIIб	118	0,62	348 (5,0), 304 (9,0), 254 (24,6)	7,41	$C_{21}H_{15}BrN_2$	7,47	43
VIIIв	121	0,62	350 пл ($\sim 7,0$), 310 (10,6), 267 (21,9), 249 (24,5)	7,50	$C_{21}H_{15}BrN_2$	7,47	36
VIIIг	126	0,72	347 пл ($\sim 5,0$), 307 (9,6), 265 пл, 255 (27,4)	6,22	$C_{21}H_{14}Br_2N_2$	6,17	52
VIIIд	112	0,65	350 пл ($\sim 6,0$), 308 (11,7), 263 (22,3), 249 (28,3)	8,54	$C_{21}H_{15}ClN_2$	8,47	40
VIIIе	106	0,80	339 (12,5), ~ 300 пл, ~ 265 пл, 255 (27,4)	7,76	$C_{21}H_{14}Cl_2N_2$	7,67	48
VIIIж	136	0,41	352 пл (12,0), 302 пл ($\sim 27,4$), 257 (39,8)	—	—	—	38
IXa	108	0,70	355 (5,4), 313 пл ($\sim 11,0$), ~ 267 пл, 254 (35,7)	7,54	$C_{21}H_{15}BrN_2$	7,47	40
IXв	132	0,83	348 (7,7), 312 (13,7), 268 (26,3), 253 (27,7)	6,14	$C_{21}H_{14}Br_2N_2$	6,17	44
IXж	143	0,51	362 (8,9), 302 пл ($\sim 19,0$), 265 (31,1)	10,19	$C_{21}H_{14}BrN_3O_2$	10,00	32
Ха	123	0,74	345 (12,5), ~ 301 пл, 265 пл, 252 (31,7)	8,43	$C_{21}H_{15}ClN_2$	8,47	29
Хж	135	0,64	352 пл ($\sim 5,0$), 302 (17,3), 265 (22,6)	11,2	$C_{21}H_{14}ClN_3O_2$	11,19	48
XIa	127	0,48	355 (7,2), 301 (18,3), 254 (28,7)	8,21	$C_{23}H_{20}N_2O$	8,24	27
XIж	142	0,39	398 (7,3), ~ 302 пл, 270 (27,5)	11,02	$C_{23}H_{19}N_3O_3$	10,91	59
XIIa	140	0,39	359 (7,0), 309 (13,4), 267 (21,7), 249 (26,4)	13,20	$C_{22}H_{15}N_3$	13,08	52
XIIв	151	0,53	350 пл ($\sim 8,7$), 313 (17,2), 278 (20,2), 247 (28,2)	10,55	$C_{22}H_{14}BrN_3$	10,50	32
XIIж	162	0,21	~ 352 пл, 302 (28,1), 265 (37,7)	15,47	$C_{22}H_{14}N_4O_2$	15,30	24
XIIIa	154	0,65	396 пл ($\sim 6,0$), 326 (16,6), 247 (21,5)	12,39	$C_{21}H_{15}N_3O_2$	12,31	34
XIIIж	185	0,48	~ 393 пл ($\sim 7,0$), 346 (16,6), 254 (28,5)	14,48	$C_{21}H_{14}N_4O_4$	14,51	38

* Соединения VIIIa,ж описаны в [4].

ракетрические полосы $\nu_{C=N}$ (1600—1615 cm^{-1}), $\nu_{NO_2^{ac}}$ (1510—1522 cm^{-1}), $\nu_{NO_2^c}$ (1342—1349 cm^{-1}), ν^{ac} и ν^c азиридинового цикла (1010—1025 и 870—882 cm^{-1} соответственно). В спектрах ПМР наряду с перекрывающимися мультиплетами ароматических протонов наблюдаются два дублета протонов азиридинового цикла с КССВ 3,0—3,1 Гц (табл. 2), свидетельствующие об их *транс*-ориентации.

Индивидуальность соединений VIII—XIII, подтвержденная методом ТСХ (табл. 1), свидетельствует о высокой региоспецифичности реакции фенилендиаминов I—VI с халкондибромидами, поэтому возникает вопрос о направленности изучаемых процессов. Влияние заместителей, вводимых в положение 5 или 6 трицикла, на свойства азиринохиноксалинов VIII—XIII не должно существенно различаться. Это касается и спектральных свойств. Например, спектры ПМР (100 МГц), дающие однозначный ответ о строении дигидрохиноксалинов, замещенных по аннелированному бензольному ядру [8], в данном случае малоинформативны. Лишь по спектру ПМР соединения XIIIa, в котором под влиянием двух электроноакцепторных групп (NO_2 и $C=N$) протоны аннелированного ядра обнаруживают сигналы в слабых полях и подпадают под надежную идентификацию, можно судить о положении группы R. Характеристики этих протонов (δ , м. д., и J , Гц) следующие: 4-Н—8,17 (д), 2,5; 6-Н—8,02 (д. д), 8,0 и 2,5; 7-Н—7,52 (д), 8,0. Они отвечают единственно возможной структуре с заместителем R в положении 5. При этом учитывается, что атом азота азиридинового цикла проявляет

1,2-Диарил-5-R-1,1a-дигидроазирино[1,2-a]хиноксалины

Соединение	Спектр ПМР*			μ, Д		
	δ_{H_A}	δ_{H_B}	J_{AB}	эксперимент	расчет (5-R)	расчет (6-R)
VIIIa	3,39	2,90	3,0	1,77	1,77	
VIIIб				1,73	1,64	
VIIIв	3,39	2,99	3,0	1,89	1,89	
VIIIг				1,06	1,78	
VIIIд	3,41	3,00	3,0	1,87	1,91	
VIIIж	3,49	3,03	3,0			
IXa	3,49	3,03	3,0	3,02	3,02	2,76
IXв	3,39	2,95	3,0	2,82	2,67	1,77
Xa	3,52	3,00	3,0			
XIIa	3,49	3,03	3,1	5,57	5,35	4,98
XIIв				4,34	4,78	3,53
XIIIa	3,49	3,06	3,1	5,51	5,30	4,93

* Спектры ПМР измерены в CDCl_3 , соединений VIIIa, IXa и Xa в CDCl_3 с добавками пиридина- D_5 .

электронодонорные свойства по отношению к аннелированному фениленовому ядру, следовательно, наибольший диамагнитный эффект должен испытывать сигнал протона 7-Н.

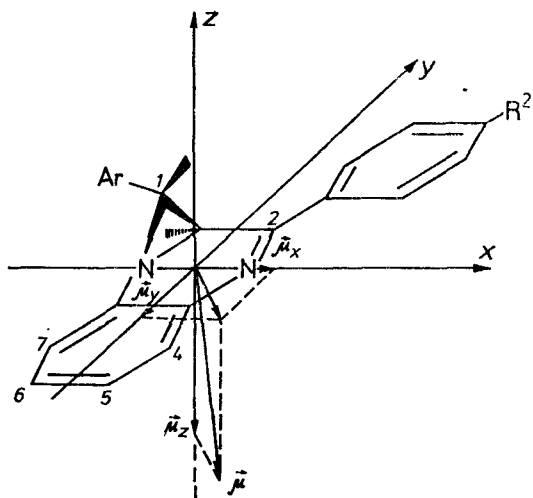
Наиболее надежно вопрос о положении заместителя R в соединениях VIII—XIII можно решить лишь на основе анализа их векторных характеристик. С этой целью были измерены дипольные моменты ряда соединений, содержащих в качестве заместителей R, R¹ и R² регулярные группы (табл. 2).

О положении атома брома в фениленовом ядре азиринохиноксалинов можно судить уже на основе значений $\mu_{\text{эксп}}$ соединений VIIIa,в, IXa,в. При этом учитываются данные анализа моделей Дрейдинга, согласно которым исследуемые трициклы являются конформационно-жесткими системами с уплощенным дигидрохиноксалиновым фрагментом. Дипольный момент соединения VIIIa равен 1,77 Д. Введение атома брома в качестве заместителя R² (соединение VIIIв) вызывает рост μ на 0,12 Д, а введение его в качестве заместителя R (соединение IXa) — на 1,25 Д. Что же касается μ дибромпроизводного IXв, то он равен 2,82 Д, т. е. близок к моменту соединения IXa, а не VIIIa. Это означает, что заместитель R=Br расположен в положении 5 трицикла, а не 6; в последнем случае связевой момент этого атома брома полностью бы компенсировал момент R²=Br (вследствие их антипараллельности) и ожидаемый $\mu_{\text{расч}}$ соединения IXв был бы близок к 1,77 Д.

Подтверждается это заключением значениями $\mu_{\text{расч}}$ соединений VIIIб,г, IXв. При расчетах этих величин момент трицикла принимался равным $\mu_{\text{эксп}}$ соединения VIIIa, а его направленность оценивалась с помощью единичных векторов, вычисленных на основе $\mu_{\text{эксп}}$ соединений VIIIa,в, IXa. Ориентация молекулы азиринохиноксалина в системе координат показана на рисунке. Рассчитанные значения единичных векторов составили: $\vec{\mu}_x = 0,48$; $\vec{\mu}_y = -1,02$; $\vec{\mu}_z = -1,37$. С учетом этих данных определены $\mu_{\text{расч}}$ соединений VIIIб,г и IXв (табл. 2); их хорошее согласие с $\mu_{\text{эксп}}$ подтверждает правильность определения положения R=Br в фениленовом ядре.

На основе тех же значений единичных векторов момента гетероцикла были рассчитаны дипольные моменты соединений XIIa,в (R=C≡N) и XIIIa (R=NO₂). Как видно из табл. 2, лучшее согласие $\mu_{\text{расч}}$ с $\mu_{\text{эксп}}$ достигается также для замещенных в положении 5.

Ориентация азиринохиноксалинового трицикла и вектора его дипольного момента в системе прямоугольных координат.



Тем самым в случае соединения XIIIa подтверждается вывод о строении, сделанный на основе анализа спектра ПМР.

В химическом поведении 4-бром- и 4-хлор-1,2-фенилендиаминов принципиальных различий не наблюдается, поэтому строение соединений IXa,ж и Xa,ж должно быть одинаковым. Что же касается положения заместителя R (OC_2H_5) в соединениях XIa,ж, то на этот вопрос получить однозначный ответ затруднительно (метод дипольных моментов не дает однозначного ответа из-за нерегулярности этоксигруппы).

В присоединении к промежуточным 1,3-диарил-2-бромпропен-1-онам, образующимся при действии триэтиламина на халкондибромиды VIIa—ж, предпочтительно участие более основной аминогруппы замещенных 1,2-фенилендиаминов. Для соединений II—IV таковой является аминогруппа в положении 1, поэтому следует ожидать, что в соединениях XIa,ж заместитель R также находится в положении 5.

Поведение 4-циано- и 4-нитро-1,2-фенилендиаминов (V и VI), содержащих сильные электроноакцепторные группы, не подчиняется этой закономерности. Вероятнее всего, основным фактором, определяющим направленность процессов с их участием, является сохранение сопряжения заместителя R с аминогруппой в положении 1, которое достигается в соединениях XII и XIII, но нарушалось бы при условии превращения этой группы в азометиновую (т. е. в изомерных соединениях с группой R в положении 6).

Ранее [4, 6] детально изучалась кислотно-катализируемая изомеризация дигидроазиринохиноксалинов в производные хиноксалина. Мы осуществили этот процесс для некоторых из изучаемых нами соединений и получили 2-арил-3-(4-R¹-бензил)-7-R-хиноксалины, свойства которых представлены в табл. 3. Реакция протекает с высокими выходами при кратковременном нагревании ацетоновых растворов соединений VIIa,в, IXa,в, XIIa, содержащих добавки конц. HCl.

В процессе изомеризации положение заместителя в фениленовом фрагменте хиноксалина не меняется, поэтому установление структур соединений XIV—XVI может служить дополнительным доказательством ориентации R в исходных азиринохиноксалинах. С этой целью были измерены дипольные моменты соединений XIV—XVI (табл. 3), а также 2-фенилхиноксалина (XVII, $\mu_{\text{эксп}} = 0,83$ Д). Из их анализа следует, что одновременное введение двух атомов брома в производное хиноксалина XVв, как и в случае соединения IXв, не сопровождается компенсацией моментов связей C—Br. Следовательно, заместитель R=Br может занимать в молекуле XVв только положение 7.

Направленность момента хиноксалина (0,51 Д [9]) должна совпадать с осью его симметрии. Введение фенильного ядра (соединение XVII) и бензильного радикала (соединение XIVa) мало отражается на значении дипольного момента гетероцикла. Влияние же атомов брома на поляризацию гетероцикла, вероятно, зависит от места их

3-Беизил-2-(R²-фенил)-7-R-хиноксалины

Соединение	T _{пл} , °C	R _f	УФ спектр, λ _{тах} , нм (ε · 10 ⁻³)	μ _{эксп} , Д	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %	Выход, %
XIVa	98 [11]	0,41	327 (8,9), 241 (30,1)	0,83	9,58	C ₂₁ H ₁₆ N ₂	9,46	80
XIVb	131	0,44	326 (11,3), 239 (38,4)	1,88	7,61	C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂	7,47	84
XVa	82	0,47	322 (13,1), 240 (41,8)	2,40	7,52	C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂	7,47	81
XVb	148	0,53	322 (12,1), 243 (45,3)	2,00	6,29	C ₂₁ H ₁₄ Br ₂ N ₂	6,17	90
XVIa	131	0,40	333 (11,6), 244 (46,3)	4,43	13,19	C ₂₂ H ₁₅ N ₃	13,08	86

введения, чем можно объяснить безуспешность попыток расчета единичных векторов момента гетероцикла на основе бромзамещенных соединений XIVb, XVa, в.

В заключение отметим, что все изученные дигидроазиринохиноксалины VIII—XIII обладают ярко выраженной фотохромией: при воздействии УФ света они меняют свою окраску от светло-желтой до синей (соединения группы ж, R¹=NO₂) либо красной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены в таблетках KBr на спектрометре Specord IR-75, электронные спектры поглощения — в метаноле при концентрации веществ (2—4) · 10⁻⁵ моль/л на спектрометре Specord UV-vis. Спектры ПМР сняты на приборах Tesla BS-487B и Varian XL-100; внутренний стандарт ТМС. Индивидуальность соединений контролировали по ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент хлороформ.

Сведения о халкондибромидах VIIa—ж приведены в [10].

1-(4-Нитрофенил)-2-фенил-5-этокси-1,1a-дигидроазирино[1,2-a]хиноксалин (XIж). Кипятят 4,0 г (9,7 ммоль) соединения VIIж, 2,0 г (12,9 ммоль) диамина IV и 3 мл (21,4 ммоль) (C₂H₅)₃N в 65 мл метанола 1 ч и оставляют при комнатной температуре на 1 сут. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водным метанолом (1:1) и высушивают. Получают 2,2 г (59%) соединения XIж, однородного по ТСХ. Очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле L 100/250; элюент хлороформ; T_{пл} 142 °C (с разл.).

Аналогично получены соединения VIII—XIII.

2-Фенил-3-беизил-7-цианохиноксалин (XVIa). К кипящему раствору 1,07 г (3,3 ммоль) соединения VIIa в 50 мл ацетона добавляют 0,1 мл конц. HCl, при этом реакционная смесь окрашивается в красный цвет. Ацетон упаривают на ротаторном испарителе, остаток кристаллизуется при растирании с 5 мл холодного метанола. После кристаллизации из спирта получают 0,92 г (86%) соединения XVIa в виде шелковистых нитей с T_{пл} 131 °C. ИК спектр: 2963, 2916, 1451 (CH₂), 2226 см⁻¹ (C≡N). Спектр ПМР (CDCl₃): 4,42 (2H, с, CH₂); 8,50 (1H, д, J=2 Гц, 8-H); 8,20 (1H, д, J=8 Гц, 5-H); 7,88 (1H, д, д, J=8 и 2 Гц, 6-H).

Аналогично получены соединения XIVa, в, XVa, в.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орлов В. Д., Яременко Ф. Г., Тлахун М., Воробьева Н. П., Золотарев Б. М. ХГС, 1984, № 5, с. 673.
- Lown J. W., Smally R. K., Dallas G. Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3557.
- Matsumoto K., Maruyama K. Chem. Lett., 1973, vol. 7, p. 759.
- Heine H. W., Henzel R. P. J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 171.
- Орлов В. Д., Яременко Ф. Г., Колос Н. Н., Лаврушин В. Ф. ДАН УССР. Сер. Б, 1978, № 3, с. 247.
- Орлов В. Д., Яременко Ф. Г., Колос Н. Н., Пивненко Н. С., Лаврушин В. Ф. ХГС, 1980, № 4, с. 544.

7. Яременко Ф. Г., Орлов В. Д., Колос Н. Н., Лаврушин В. Ф. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, т. 23, с. 831.
8. Орлов В. Д., Инсуасти Б., Десенко С. М. ХГС, 1986, № 5, с. 656.
9. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971, с. 217.
10. Weber F. G., Koppel H. Tetrahedron, 1972, vol. 28, p. 4183.
11. Widman O. Ber., 1916, S. 477.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького, Харьков 310077

Поступило 2 IX 1986

Рубежанский филиал
Научно-исследовательского института
органических полупродуктов и красителей
МНПО «НИОПиК», Рубежное 349870

УДК 547.742:541.682'55:543.422.25

М. В. Сигалов, Е. Ю. Шмидт, Б. А. Трофимов

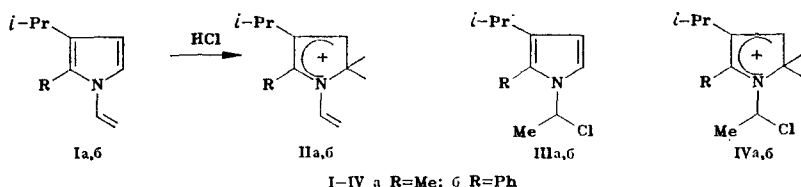
ПРОТОНИРОВАННЫЕ ФОРМЫ N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

Изучено взаимодействие хлористого водорода с N-винилпирролами при низких температурах. При -80°C протонируется α -положение гетероцикла, при более высокой температуре образуется продукт присоединения HCl к двойной связи и протонирования кольца. В хлорэтильном радикале продукта присоединения HCl к винильной группе связь C—Cl легко диссоциирует, благодаря чему происходит обратимое взаимопревращение энантиомеров в образовавшейся рацемической смеси. Путем введения диастереотопной метки (*i*-Pr) это взаимопревращение удается контролировать методом динамического ЯМР. Обнаружена зависимость энергии этого процесса от концентрации HCl и заместителей в цикле.

В течение последнего десятилетия N-винилпирролы, ранее почти неизвестные, привлекают внимание как перспективные мономеры и «строительные блоки» для гетероциклической химии [1–3]. Начало этому положило недавнее открытие и быстрое развитие нового общего и высокоэффективного синтеза пирролов и N-винилпирролов реакцией кетоксимов с ацетиленом в суперосновной среде KOH—DMSO [1, 2].

N-Винилпирролы особенно восприимчивы к электрофильной атаке. Под влиянием кислот они образуют полимеры или димеры с участием как пиррольного кольца, так и винильной группы [2, 3]. Аналогично, их кислотно-катализируемый гидролиз обычно вовлекает два нуклеофильных центра. Хотя N-винилпирролы присоединяют некоторые электрофилы по винильной группе, их ацилирование происходит по α -положению пиррольного кольца [2]. Катионы, образованные N-винилпирролами в присутствии кислот, могут быть широко использованы в построении новых гетероциклических систем. Однако прогресс в этой области сдерживается отсутствием фундаментальных сведений о структуре и реакционной способности протонированных форм N-винилпирролов. Это может также внести вклад в более общую проблему пиррольной поликонденсации и синтеза проводящих материалов на основе полипирролов [4].

Данная работа посвящена исследованию методом ПМР взаимодействия N-винилпирролов (I) с безводным HCl в CD_2Cl_2 при низких температурах и взаимопревращений образующихся продуктов протонирования:



Изопропильная группа в пирролах Ia,b служит диастереотопной меткой: ее метильные группы становятся неэквивалентными при низкой температуре, когда HCl присоединяется к двойной связи, образуя хиральный центр $^*\text{CHClCH}_3$. Заместители R (Me, Ph) выбраны как существенно различные по индукционному, резонансному и стерическому влиянию на смежный карбокатионный центр.

Проведение реакции с избытком HCl при -80°C приводит к σ -комплексам IIa,b. Последующее повышение температуры образца (в датчике спектрометра ЯМР) до -30°C сопровождается присоединением

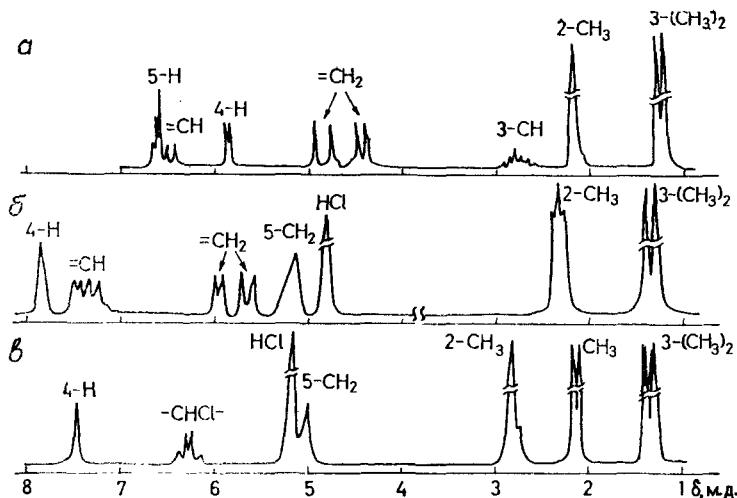
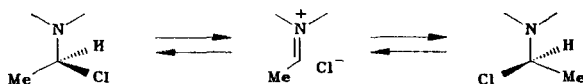


Рис. 1. Спектры ПМР:

а — соединение Ia, б — IIa с избытком HCl при -80°C ; в — IVa с избытком HCl при -40°C .

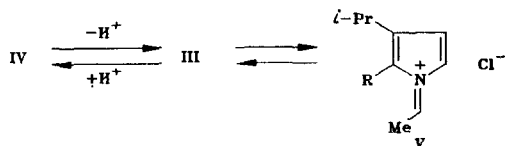
HCl по двойной связи (σ -комплексы IVa,б). Если же реакцию проводить при -40°C , то образуются только аддукты IVa,б, причем при соотношении $[\text{HCl}] - [\text{I}]$ 1:1 наблюдаются продукты присоединения к винильной группе (IIIa,б, рис. 2).

Метильные группы 3-изопропильного радикала в соединениях III и IV являются неэквивалентными (рис. 1,а, 2,б,в). При повышении температуры образца эти сигналы уширяются и затем сливаются в единственный дублет, что указывает на взаимопревращение энантиомерных форм в образующейся при присоединении HCl к винильной группе рацемической смеси (вырожденная $dl \rightleftharpoons ld$ рацемизация), протекающее через стадию отрыва хлорид-иона:



При этом обязательным условием коалесценции сигналов является быстрая в шкале ЯМР инверсия конфигурации асимметрического атома углерода, которая может происходить либо внутримолекулярно, либо межмолекулярно (замещение ионами Cl^- из раствора). Температурная зависимость спектров является обратимой.

Поскольку исходная частица заряжена положительно, то стадией, предшествующей диссоциации, является депротонирование, и общий процесс можно описать схемой



Обнаружено, что температура коалесценции сигналов метильных групп претерпевает существенные изменения в зависимости от концентрации избыточного HCl (Δ) в растворе (рис. 3).

Наблюдаемые минимумы на кривых указывают на то, что при относительно низких концентрациях HCl в суммарном процессе преобладает равновесие $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$, катализируемое хлористым водородом. Описан [5] аналогичный электрофильный катализ рацемизации 1-фенилэтилхло-

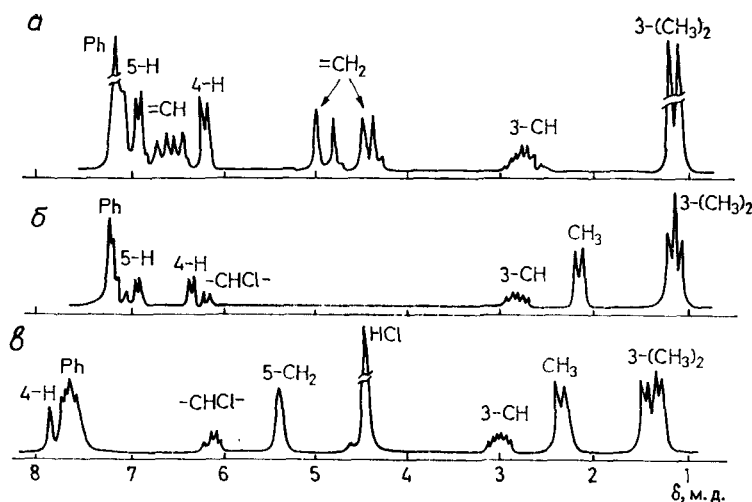


Рис. 2. Спектры ПМР:
а — соединение Ia, б — IIIb, в — IVb с избытком HCl при -40°C .

рида. Его каталитическое действие обусловлено образованием водородной связи с атомом хлора заместителя. При более высоких концентрациях HCl равновесие сдвигается в сторону протонированной формы IV и это затрудняет диссоциацию 1-хлорэтильной группы.

Сравнение концентрационных зависимостей температур коалесценции, а также вычисленных для этих температур значений свободной энергии активации суммарного процесса для 2-метил- (IVa) и 2-фенилпроизводного (IVб) обнаруживает следующие особенности: 1) энергия активации при одинаковых соотношениях HCl и I для соединения IVa на 4—8 кДж/моль выше, чем для соединения IVб; 2) минимум на кривой производного IVб значительно более размыт, чем у производного IVa; 3) выход на «плато», когда дальнейшее добавление HCl не влияет на энергетические параметры процесса, для соединения IVa происходит при гораздо меньшем содержании HCl, чем для производного IVб.

Все эти особенности объясняются меньшей стабильностью катиона, т. е. большей силой СН-кислоты IVб по сравнению с IVa.

Действительно, легче протекающее депротонирование комплекса IVб должно понижать общую энергию активации энантиомерного обмена. В то же время для подавления депротонирования комплекса IVб

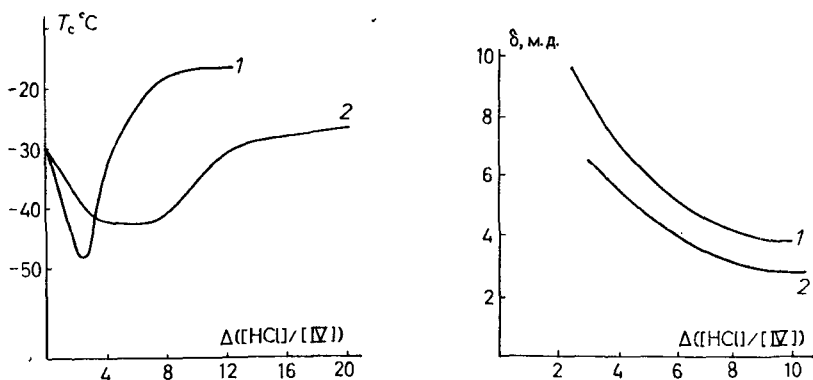


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры коалесценции сигналов метильных групп в спектрах IVa (1) и IVб (2). Значения Δ , равные 0, относятся к IIIa и IIIб.

Рис. 4. Концентрационная зависимость химического сдвига сигнала HCl в спектрах IVa (1) и IVб (2).

Зависимость энергии активации процесса энантиомеризации от содержания избыточного HCl в растворе

Δ	$R^1 = CH_3$			Δ	$R^1 = C_6H_5$		
	$T_c, ^\circ C$	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	$\rho_{HCl_2^-}$		$T_c, ^\circ C$	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	$\rho_{HCl_2^-}$
0*	-30	53,9	—	0*	-30	53,9	—
2,6	-48	50,3	0,66	3,4	-42	49,1	0,46
3,0	-46	51,6	0,64	4,8	-42	49,1	0,40
3,6	-36	53,7	0,60	7,5	-42	49,1	0,27
4,8	-28	55,6	0,46	9,8	-35	50,7	0,25
6,9	-19	58,7	0,36	12,0	-30	51,8	0,22
8,5	-17	58,8	0,32	15,0	-28	52,2	0,20

* Это значение соответствует не протонированным по кольцу IIIa,b.

требуется большее количество HCl — отсюда и широкий минимум, т. е., та область концентраций, в которой катализирующее действие хлористого водорода уступает место ингибирующему влиянию.

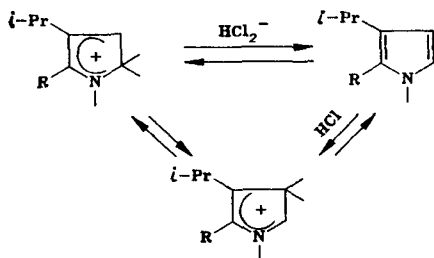
Совпадение температур коалесценции для соединений IIIa,b доказывает очень слабый непосредственный эффект заместителя у $C_{(2)}$ на ионную диссоциацию связи C—Cl. Следовательно, его влияние на суммарный процесс осуществляется на стадии равновесия $III \rightleftharpoons IV$ в рамках относительной стабильности катионов IVa,b.

Положение сигнала избыточного HCl в спектрах ПМР катионов существенно зависит от его количества (рис. 4). В работе [6] при исследовании взаимодействия триэтиламина с хлористым водородом доказано образование соли $[(C_2H_5)_3NH]^+ \cdot HCl_2^-$. Образование комплексного аниона HCl_2^- обнаружено и в реакции рацемизации 1-фенилэтилхлорида, катализируемой HCl [5]. Химический сдвиг наблюдаемого нами сигнала HCl отражает соотношение концентраций HCl и HCl_2^- . По известной формуле химического сдвига усредненного сигнала [7]

$$\delta = \delta_{HCl} r_{HCl} + \delta_{HCl_2^-} r_{HCl_2^-},$$

где r_{HCl} и $r_{HCl_2^-}$ — доли соответствующих частиц в равновесии, а химические сдвиги δ_{HCl} и $\delta_{HCl_2^-}$ равны -0,7 и 14,0 м. д. [6], мы вычислили относительное содержание HCl_2^- в растворах (таблица).

В области значений $r_{HCl_2^-}$ 0,7—0,5 при температурах -40... -10°C в спектрах происходит уширение и слияние вначале сигналов группы 5-CH₂, а затем протона 4-H с усредненным сигналом HCl—HCl₂⁻. Это доказывает наличие межмолекулярного обмена с участием аниона HCl_2^- и образование β-протонированных частиц, хотя их концентрация является низкой по сравнению с содержанием α-протонированных форм:



При этом HCl_2^- способствует отрыву протона от кольцевой группы CH₂, образующийся HCl протонирует более реакционноспособное положение 4 [8], а полученный катион VI перегруппировывается в термодинамически стабильный катион IV*.

* Этот вопрос будет детально рассмотрен в отдельной статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре BS 567A (100 МГц). Взаимодействие винилпирролов с HCl осуществляют непосредственно в ампуле ЯМР, охлаждаемой до $-40 \dots -80^\circ\text{C}$ смесью ацетона с сухим льдом. В 0,5 моль/л раствор винилпиррола в CD_2Cl_2 пропускают ток сухого HCl до достижения его необходимой концентрации, контроль проводят интегрированием сигналов в спектрах ПМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б. А., Михалева А. И. ХГС, 1980, № 10, с. 1299.
2. Трофимов Б. А., Михалева А. И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
3. Трофимов Б. А., Морозова Л. В., Михалева А. И. Усп. химии, 1984, т. 54, с. 1034.
4. Diaz A. F., Kanazava K. K. Extended Linear Chain Compounds. N. Y.; L., 1983, vol. 3.
5. Poker Y., Mueller W. A., Naso F., Tossi G. J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 80, p. 5012.
6. Gousseau J., Guin L., Jones L. U., Judie G., Smith J. A. S. J. Chem. Soc., Faraday 2, 1974, vol. 69, p. 1821.
7. Thomas W. A. Ann. Rep. NMR Spektr., 1970, vol. 3, p. 113.
8. Jones R. A., Bean G. P. The Chemistry of Pyrroles. London; New York; San Francisco: Acad. Press, 1977.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск 664033

Поступило 24 IX 1986

УДК 547.749'156.2.07:543.422.25

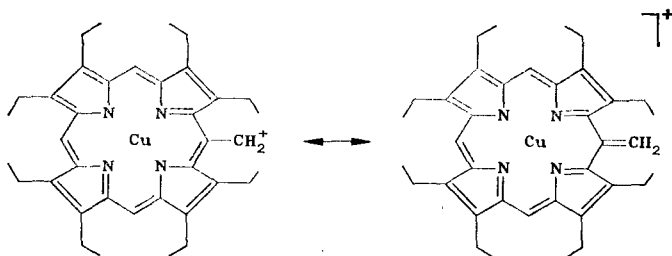
А. М. Шульга, Г. В. Пономарев

ПОРФИРИНЫ

23*. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭТАНБИСПОРФИРИНОВ

Показано, что медные комплексы *мезо*-оксн(алкоксн)метилпорфиринов в трифторуксусной кислоте легко димеризуются с образованием медных комплексов этанбиспорфиринов. Осуществлено избирательное удаление одного атома меди из молекулы димера. Обнаружено неизвестное ранее превращение этанбиспорфиринов в этиленбиспорфирины.

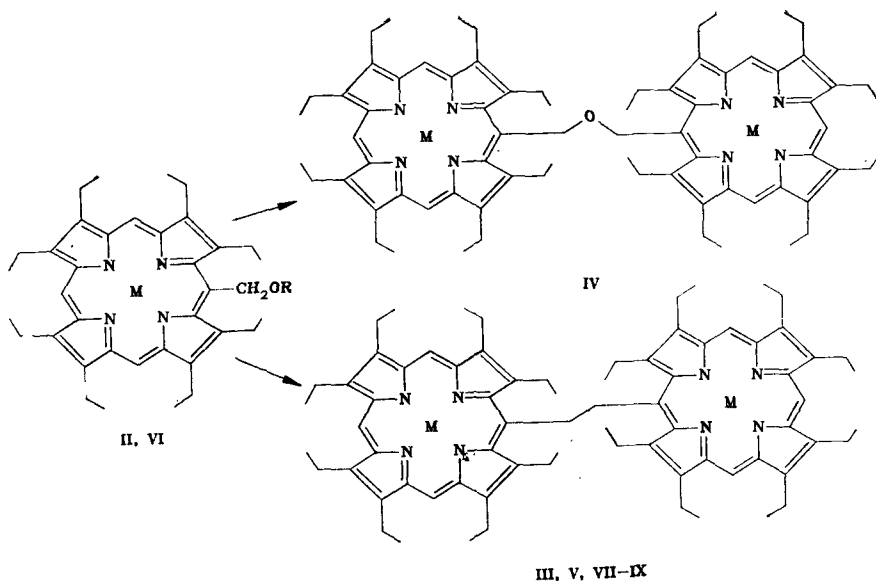
Ранее было показано [2], что медные комплексы *мезо*-оксиметилпорфиринов при протонировании трифторуксусной кислотой (ТФК) или газообразным HCl в растворах дихлорэтана или хлороформа образуют стабилизированный карбокатион типа I, который легко взаимодействует с нуклеофилами с образованием соответствующих продуктов присоединения. В настоящее время карбокатионы подобного типа широко используются для создания самых разнообразных заместителей по периферии порфиринового кольца [3, 5].



Нами обнаружено, что в среде ТФК в отсутствие нуклеофильных агентов карбокатионы медных комплексов порфиринов претерпевают новые превращения, в результате которых основными продуктами реакции становятся димерные порфирины. Так, при растворении медного комплекса *мезо*-оксиметиллоктаэтилпорфирина II в ТФК через 5—10 мин образуются димерные комплексы III и IV. В зависимости от концентрации исходного комплекса II в реакционной смеси соотношение димеров меняется. При переходе от разбавленных растворов, где соотношение димеров составляет 1 : 1, к концентрированным реакция смещается в сторону преимущественного образования димера III. При обработке реакционной смеси конц. H_2SO_4 димер IV разрушается, а выход свободного биспорфирина V достигает 50—55%.

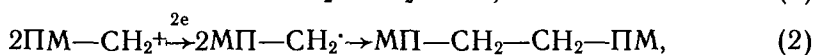
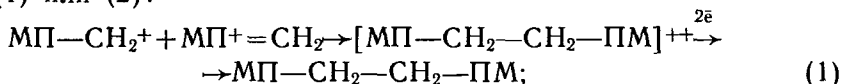
Ранее образование биспорфирина VII было обнаружено Джонсоном с сотр. [6] при длительном нагревании никелевого комплекса *мезо*-оксиметиллоктаэтилпорфирина в ДМФА в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Считается, что определяющую роль при димеризации играет центральный атом никеля. В процессе реакции он переходит в трехвалентное состояние и, передавая один электрон макроциклу, превращает его в способный к димеризации радикал. Одним из аргументов в пользу выказанного механизма реакции служил низкий выход (12%) димерного продукта III из медного комплекса II, поскольку перенос электрона с центрального атома меди проблематичен.

* Сообщение 22 см. [1].



II $M = Cu$, $R = H$; III $M = M' = Cu$; IV $M = Cu$; V $M = M' = 2H$; VI $M = Cu$, $R = Et$;
VII $M = M' = Ni$; VIII $M = Ni$, $M' = 2H$; IX $M = Cu$, $M' = 2H$

В нашем случае димеризация протекает со сравнительно высоким выходом и с медными комплексами. Образование эфира биспорфирина IV легко объясняется классической схемой взаимодействия карбокатионов со спиртами [7]. Образование биспорфирина III можно представить схемой (1) или (2):

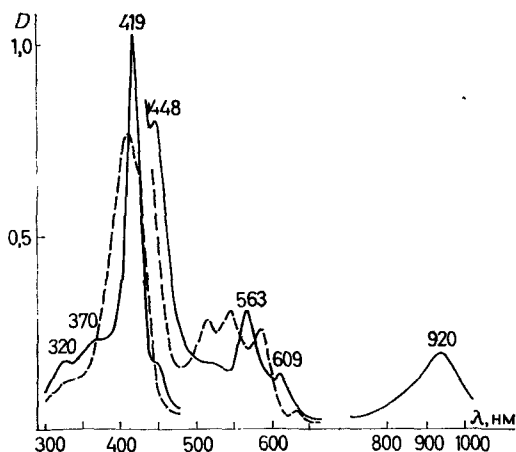


где МП — металлопорфирин. Перенос электронов на дикатион биспорфирина или на карбокатион (аналогично реакциям с ферроценами [8]) осуществляется в результате окисления других молекул порфиринов. Окисленные порфирины дают ряд побочных соединений, и выход основного продукта не превышает 56%.

Аналогичные результаты получены при использовании в качестве исходного вещества этоксиметилпроизводного VI, что указывает на общий характер образования димерных продуктов из карбокатиона I.

Полученные димеры порфиринов обладают рядом специфических свойств. Хорошо известно, что деметаллирование медных комплексов порфиринов с помощью ТФК не происходит. В последнее время в химии порфиринов для деметаллирования металлокомплексов широкое распространение получил способ их обработки смесью ТФК и конц. H_2SO_4 . Однако в случае комплекса III деметаллирование в этих условиях приводит к удалению меди лишь из одной части молекулы с образованием комплекса IX. Более того, даже кратковременное выдерживание комплекса III только в ТФК также приводит к комплексу IX с выходом 67%. Рассматривая димер как мезо-замещенный порфирин, мы использовали в качестве модели для объяснения этого эффекта мезо-метилоктаэтилпорфирин. Обнаружено, что при растворении в ТФК медного комплекса мезо-метилоктаэтилпорфирина происходит его деметаллирование, что обусловлено, вероятнее всего, образованием флориновой структуры [9]. Аналогичный процесс образования флориновой структуры на первом этапе протекает и в случае димера III. После элиминирования атома меди из одной части молекулы создается возможность протонирования по центральным атомам азота до соответствующего

Электронные спектры поглощения димера IX в CHCl_3 (---) и в $\text{CHCl}_3 + 1\% \text{ ТФК}$ (—).

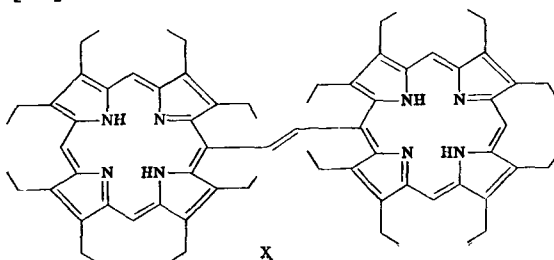


дикатиона, что затрудняет деметаллирование из второй части молекулы из-за электроноакцепторного влияния дикатиона. Аналогичным образом деметаллируется и никелевый комплекс VII до комплекса VIII, что подтверждает общий механизм деметаллирования димеров в данных условиях.

Хотя электронные спектры полученных димерных соединений подобны электронным спектрам мезо-замещенных порфиринов, они не являются простой суммой составных частей, что свидетельствует об их электронном взаимодействии [10]. Наиболее заметные изменения происходят при протонировании комплекса IX. Проявление полосы в области 920 нм свидетельствует об образовании структуры «дикатион-флорина» (рисунок). В соответствии с такой структурой в спектре ПМР диамагнитного комплекса VIII наблюдаются сигналы протонов мезоположений в обычной для порфиринов области при 10,25 и 10,09 м. д. и сдвинутые в сильное поле вследствие разрыва кольцевого сопряжения при 6,84 и 6,76 м. д. «Флориновый» протон проявляется в виде триплета при 4,79 м. д., а сигналы этанового мостика — в виде мультиплетов при 5,65 и 3,90 м. д. (в отличие от уширенного синглета при 5,78 м. д. в случае димера V в ТФК).

Данные спектров ПМР синтезированных соединений приведены в экспериментальной части. Необходимо лишь отметить, что наблюдаемые четыре группы сигналов от боковых заместителей с одинаковой интегральной интенсивностью как у свободного основания, так и у его бисникелевого комплекса свидетельствуют о планарном расположении двух колец. Поэтому скошенная структура для комплекса VII, приведенная в работе II со ссылкой на данные ПМР [6], характерна, возможно, только для кристаллического состояния.

Наиболее примечательным свойством безметалльных димеров является их легкое самопроизвольное превращение в растворах жирных кислот в неизвестные ранее этиленбиспорфирины. Так, нагревание порфирина V при 70 °С в уксусной кислоте за 20 мин приводит к порфируну X с выходом более 80 %. Аналогичный процесс протекает и при 20 °С. Дегазация растворителя не меняет хода реакции. В сильных кислотах (ТФК) и в органических растворителях (CCl_4 , CHCl_3) при длительном выдерживании (несколько недель) обнаруживается то же превращение. Такая же реакция протекает и у синтезированных нами производных этиопорфирина и октапропилпорфирина, что свидетельствует об общем характере превращения этанбиспорфиринов в этиленбиспорфирины [12].



«Флориновый» тип спектра поглощения (510 и 770 нм) этиленбиспорфиринов в среде кислот кардинально отличает их от остальных порфиринов, у которых две полосы поглощения в видимой области наблюдаются в пределах 560—610 нм [13]. В то же время в спектрах ПМР не обнаруживаются дополнительных сигналов «флориновых» протонов, как в случае протонирования соединения VIII. Наблюдается сдвиг сигналов протонов этиленового мостика в слабое поле (10,26 м. д.). Такой сдвиг обусловлен, возможно, тем, что в кислой среде этиленовый мостик расположен в плоскости молекул порфиринов с образованием общей сопряженной системы. Построение молекулы с помощью моделей Дрейдinга обнаруживает стерические затруднения для боковых заместителей, соседних с этиленовым мостиком. Вероятно, это и проявляется в спектрах ПМР, где протоны этильных групп, соседних с этиленовым фрагментом, проявляются в виде бесструктурных сигналов, в отличие от обычно наблюдаемых квартета и триплета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры сняты на спектрофотометрах UV-5270 (Beckman) и СФ-10 (ЛОМО), спектры ПМР — на приборе Bruker WM-360, внутренний стандарт ТМС, раствор в CDCl_3 . Масс-спектры записаны на приборе Varian MAT-311, хроматографическая очистка порфиринов проведена на колонках с силикагелем 40×100 L (ЧССР).

1,2-Ди(мезо-октаэтилпорфиринил)этан (V). Растворяют при встряхивании 200 мг комплекса II в 2 мл ТФК, выдерживают при комнатной температуре 10 мин, разбавляют водой, нейтрализуют водным аммиаком, экстрагируют 100 мл хлороформа, органический слой отделяют, упаривают, остаток растворяют в CCl_4 и хроматографируют на колонке (3,5×15 см) с силикагелем четыреххлористым углеродом. Основную подвижную зону отделяют, упаривают, остаток растворяют в 15 мл конц. H_2SO_4 , через 1 ч выливают на лед, нейтрализуют водным аммиаком, порфирин извлекают 100 мл хлороформа и хроматографируют на колонке (3,5×15 см) с силикагелем смесью хлороформ—эфир, 20:1. Полярную фракцию, содержащую основное вещество, элюируют смесью хлороформ—эфир, 4:1, упаривают и получают после кристаллизации из смеси хлороформ—метанол 92—98 мг биспорфирина V. Выход 53—55%. Масс-спектр, m/z (%): (M^+ не наблюдается), 548 (50), 547 (100), 533 (9), 532 (8), 274 (10), 273 (25). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ) (в CHCl_3): 417 (5,36), 516 (4,41), 551 (4,06), 586 (4,08), 638 нм (3,47). Спектр ПМР (в CDCl_3): 9,87 и 9,76 (2H и 4H, с, *mezo*-H); 5,0 (4H, с, *mezo*- CH_2 - CH_2); 4,09 и 1,94 (к, т, 4- C_2H_5); 4,07 и 1,91 (к, т, 4- C_2H_5); 3,73 и 1,67 (м, $J_{\text{AB}}=15$ Гц, т, 4- C_2H_5); 3,53 и 1,1 (м, $J_{\text{AB}}=15$ Гц, т, 4- C_2H_5); -2,85 и -3,03 м. д. (с, 4H); (в $\text{CDCl}_3+1\%$ ТФК): 10,23 и 10,07 (4H и 2H, с, *mezo*-H); 5,78 (4H, с, *mezo*- CH_2 - CH_2); 3,98 и 1,67 (к, т, 8- C_2H_5); 3,77 и 1,42 (к, т, 4- C_2H_5); 3,38 и 0,99 (к, т, 4- C_2H_5); -1,75 и -2,76 м. д. (с, 8-NH).

1,2-Ди(мезо-октапропилпорфиринил)этан получают аналогично, исходя из медного комплекса мезо-оксиметил-октапропилпорфирина, с выходом 45—50%. Масс-спектр, m/z (%): (M^+ не наблюдается), 660 (53), 659 (100), 658 (50), 645 (9), 644 (10), 329 (20), 330 (10). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ) (в CHCl_3): 416 (5,31), 517 (4,41), 552 (4,07), 586 (4,09), 640 (3,47); (в $\text{CHCl}_3+0,1\%$ ТФК): 408 пл (232), 426 (282), 440 пл (270), 570 (28,8), 618 нм (16,7). Спектр ПМР (в $\text{CDCl}_3+1\%$ ТФК): 10,22 и 10,06 (4H и 2H, с, *mezo*-H); 5,14 (4H, с, *mezo*- CH_2 - CH_2); 3,94; 3,92; 3,78 и 3,44 (все т, 16- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,10; 2,07; 1,86 и 1,48 (все секст., 16- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,21; 1,20; 1,07 и 0,33 (все т, 16- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); -1,40 и -2,10 м. д. (с, 8-NH).

1,2-Ди(мезо-октаэтилпорфиринатонилмедь)этан (III). А. Растворяют 100 мг комплекса II в 1 мл ТФК, выдерживают 10 мин при комнатной температуре, разбавляют водой, нейтрализуют водным аммиаком. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, растворяют в 20 мл хлороформа и хроматографируют на колонке (3,5×40 см) с оксидом алюминия (II степени активности) смесью хлороформ—гексан, 2:1. После отделения небольшого количества (7—9 мг) эфира IV основное вещество элюируют хлороформом и после кристаллизации из смеси хлороформ—метанол получают 42—45 мг (43—46%) комплекса III. Масс-спектр, m/z (%): (M^+ не наблюдается), 609 (MH^{2+} 100), 594 (20). УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность, %) (в CHCl_3): 330 (1,8), 400 (12,5), 550 (1,0), 580 (0,88). 586 пл (0,8).

Б. При выдерживании 100 мг комплекса II в 30 мл ТФК в течение 30 мин с последующей хроматографической обработкой продуктов реакции по методу А получают 28 мг комплекса III и 29 мг эфира IV. УФ спектр эфира IV, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) (в CHCl_3): 398 (5,59), 537 (4,11), 575 нм (4,28). Масс-спектр, m/z (%): 1232 (M^+ , 1), 609 (100), 595 (42).

1-(мезо-Октаэтилпорфиринил)-2-(мезо-октаэтилпорфиринатоилмедь)этан (IX).

А. Растворяют 90 мг комплекса III в 3 мл ТФК, через 5 мин добавляют 0,5 мл конц. H_2SO_4 , перемешивают 5 мин, выливают на лед, нейтрализуют водным аммиаком. Осадок отфильтровывают, сушат, растворяют в 50 мл хлороформа и хроматографируют на колонке (3,5×20 см) с силикагелем вначале хлороформом, а затем выделяют основную фракцию, элюируя смесью хлороформ—эфир (20:1). После кристаллизации из смеси хлороформ—метанол получают 45 мг комплекса IX. Выход 57%. Масс-спектр, m/z (%): (M^+ не наблюдается), 609 (62), 608 (57), 607 (45), 594 (21), 593 (17), 592 (17), 578 (11), 563 (15), 549 (45), 548 (72), 547 (100), 543 (25). УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) (в CHCl_3): 330 пл (4,40), 412 (5,33), 428 пл (5,19), 516 (4,12), 548 (4,13), 586 (4,08), 640 нм (3,30).

Б. Растворяют 78 мг димера III в 5 мл ТФК, выдерживают 5 мин, выливают в воду, нейтрализуют водным аммиаком и хроматографически по методу А выделяют 10 мг непрореагировавшего комплекса III и 49 мг димера IX. Выход 65%.

1-(мезо-Октаэтилпорфиринил)-2-(мезо-октаэтилпорфиринатоилникель)этан (VIII).

Растворяют 100 мг комплекса VII (получен из димера V и ацетата никеля нагреванием в ДМФА с количественным выходом) в 3 мл ТФК, добавляют 9 мл смеси ТФК— H_2SO_4 (15:1). Через 10—12 мин выливают на лед, нейтрализуют водным аммиаком, порфирин экстрагируют 100 мл хлороформа и хроматографируют на колонке с силикагелем (3,5×15 см) смесью хлороформ—эфир (20:1). Основную зону отделяют, растворитель упаривают, остаток кристаллизуют из смеси хлороформ—метанол и получают 69 мг (77%) комплекса VIII. Масс-спектр, m/z (%): 1150 (M^+ , 1), 604 (90), 547 (100). УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) (в CHCl_3): 415 (5,56), 422 (5,57), 515 (4,30), 545 (4,23), 581 (4,25), 638 нм (3,23). Спектр ПМР: 9,94, 9,85, 9,51 и 9,34 (2H, 1H, 1H, 2H, все с, *mezo*-H); 4,49 и 4,39 (4H, два м, *mezo*- CH_2CH_2); 4,08—3,32 (перекрывающиеся к, м, 16- CH_2CH_3); 1,93; 1,91; 1,87; 1,81; 1,76; 1,66; 1,09 и 1,05 (все т, 16- CH_2CH_3); -2,79 и -2,91 м. д. (2H, с, NH); (в CDCl_3 +1% ТФК): 10,25; 10,10; 6,83 и 6,76 (2H, 1H, 2H, 1H, все с, *mezo*-H); 5,65 и 3,90 (4H, два м, *mezo*- CH_2CH_2); 4,79 (1H, т, $J=5,9$ Гц); 4,0—3,29 (к, м, 8- CH_2CH_3); 2,74—2,50 (к, м, 8- CH_2CH_3); 1,65—1,07 (перекрывающиеся т, 16- CH_2CH_3); -2,28 и -3,35 м. д. (4H, два с, NH).

1,2-Ди(мезо-октаэтилпорфиринил)этилен (X). Нагревают 20 мин при 70 °C раствор 100 мг биспорфирина V в 200 мл ледяной уксусной кислоты, охлаждают, добавляют 150 мл хлороформа, выливают в воду, органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции и хроматографируют на колонке (3,5×15 см) с силикагелем смесью хлороформ—эфир (9:1). Подвижную зону отделяют, упаривают и получают после кристаллизации из смеси хлороформ—метанол 83—86 мг (83—86%) биспорфирина X. Масс-спектр, m/z (%): 1092 (M^+ , 20), 548 (60), 546 (80), 534 (100). УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) (в CHCl_3): 421 (5,41), 480 пл (4,55), 510 (4,52), 546 (4,17), 581 (4,18), 634 нм (3,86); при добавлении 1% ТФК: 375 (4,95), 402 (4,98), 474 пл (4,74), 510 (5,52), 560 (4,32), 770 нм (4,83). Спектр ПМР: 10,12 и 9,93 (4H и 2H, два с, *mezo*-H); 8,56 (2H, с, $\text{CH}=\text{CH}$); 4,13; 4,11; 4,08 и 3,89 (все к, CH_2CH_3); 1,98; 1,96; 1,93 и 1,29 (все т, CH_2CH_3); -2,72 м. д. (4H, с, NH); при добавлении 1% ТФК: 10,26 (2H, с, $\text{CH}=\text{CH}$); 10,19 и 9,92 (4H и 2H, два с, *mezo*-H); 3,95; 3,92; 3,73 (все к, CH_2CH_3); 1,67; 1,65 и 1,50 (все т, CH_2CH_3); 3,48 и 1,14 (два бесструктурных сигнала, 4 CH_2CH_3); -0,43 и -2,03 м. д. (8H, два с, NH).

1,2-Ди(мезо-октапропилпорфиринил)этилен получают и выделяют аналогично производному X из 1,2-ди(мезо-октапропилпорфиринил)этана. Выход 80%. Масс-спектр, m/z (%): 1316 (M^+ , 100), 672 (13), 658 (50), 646 (17). УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) (в CHCl_3): 420 (5,40), 480 пл (4,63), 512 (4,53), 545 (4,17), 583 (4,20), 634 нм (3,90); при добавлении 1% ТФК: 375 пл (4,95), 403 (5,03), 475 пл (4,75), 511 (5,52), 560 пл (4,34), 775 нм (4,85). Спектр ПМР (в CDCl_3 +1% ТФК): 10,15 (2H, с, $\text{CH}=\text{CH}$); 10,14 и 9,86 (4H и 2H, с, *mezo*-H); 3,88; 3,84; 2,03 и 1,18 (т, т, секст., т, 8- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,65; 1,92; 1,14 (т, уш. секст., т, 4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,47; 1,65 и 0,17 (4- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); -0,38 и -1,88 м. д. (8H, все уш. с, NH).

Авторы благодарят Л. И. Красовскую за съемку масс-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В., Шульга А. М. ХГС, 1987, № 7, с. 922.
2. Пономарев Г. В. ХГС, 1977, № 1, с. 90.
3. Smith K. M., Bisset G. M. F. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1981, N 9, p. 2625.
4. Smith K. M., Bisset G. M. F., Bushell M. J. Bioorg. Chem., 1980, vol. 9, p. 1.
5. Пономарев Г. В. ХГС, 1980, № 7, с. 943.
6. Arnold D., Johnson A. W., Winter M. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1977, N 14, p. 1643.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химии, 1971. 280 с.
8. Cais M., Eisenstadt A. J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 1148.
9. Grigg R., Shelton G., Sweeney A., Johnson A. W. J. Chem. Soc., Perkin 1, 1972, N 14, p. 1789.
10. Гуринович Г. П., Зенькевич Э. И., Сагун Е. И., Шульга А. М. Опт. и спектр., 1984, т. 56, с. 1037.
11. Hitchcock P. B. J. Chem. Soc., 1983, p. 2127.
12. Пономарев Г. В., Шульга А. М. ХГС, 1986, № 2, с. 278.
13. Porphyrins and Metalloporphyrins / Ed. K. M. Smith. N. Y.: Elsevier Publ. Co., 1975.

Институт физики
АН Белорусской ССР, Минск 220602

Поступило 28 X 1986

Институт биофизики
Министерства здравоохранения СССР,
Москва 123182

УДК 547.785.5:542.953.5

В. А. Анисимова, О. И. Аскалепова, К. Н. Багдасаров,
М. С. Черновьянц**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ЦИАНОМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА
С ГАЛОГЕНАЛКИЛАМИ**

При кипячении 2-цианометилбензимидазола с галогеналкилами в спирте получены с небольшими выходами N-алкилзамещенные. Добавление в реакционную смесь щелочи сдвигает процесс в сторону преимущественного образования N,C-диалкилзамещенных. В ДМФА или в избытке галогеналкила при повышенной температуре происходит одновременно N-моно- и N,N-диалкилирование.

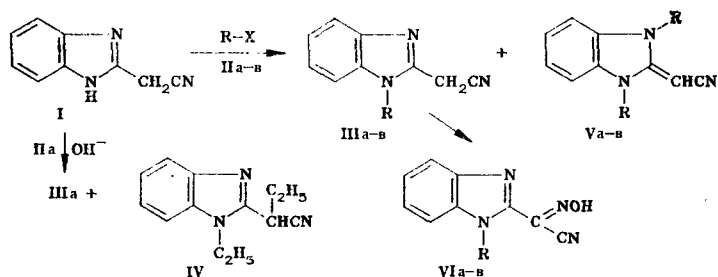
1-Алкил-2-цианометилбензимидазолы могут служить промежуточными продуктами в синтезе аналитических комплексообразующих реагентов [1]. Однако сведения об алкилировании 2-цианометилбензимидазола (I) весьма ограничены. Описано взаимодействие 2-цианометилбензимидазола с диалкилсульфатами в щелочной среде с образованием 1-метил- [2] и 1-этилзамещенных [3]. Действие бензилгалогенидов на соединение I в ДМФА в присутствии гидрида натрия приводит, по данным [4], к смеси α -бензил- и 1, α -дibenзил-2-цианометилбензимидазолов, а по данным [5] — к смеси исходного I и трех других веществ, из которой удалось выделить лишь 1, α,α -трибензил-2-цианометилбензимидазол.

В связи с этим мы поставили себе целью исследовать возможность получения 1-алкил-2-цианометилбензимидазолов взаимодействием соединения I с галогеналкилами в щелочной среде и в отсутствие протон-акцепторных агентов.

Алкилирование галогеналкилами в щелочной среде — наиболее удобный препаративный способ синтеза 1-алкилбензимидазолов [6]. Но для 2-цианометилбензимидазола наряду с образованием N-аниона характерна ионизация цианометильной группы (NH- и CN-кислотность соединения I характеризуется значениями pK_a 11,48 и 13,23 соответственно). В связи с этим можно было ожидать неоднозначного протекания реакции. Действительно, кипячение эквимольных количеств соединения I и йодистого этила (IIa) в абсолютном этаноле в присутствии гидроксида калия приводит к смеси двух соединений с довольно близкой хроматографической подвижностью. Их удается разделить лишь на высокоактивном оксиде алюминия. Одно из них идентично 1-этилзамещенному IIIa (выход 8,9%), а второму (на основании данных элементного анализа и спектра ПМР, в котором имеются сигналы протонов двух этильных групп и протона группы CN) приписано строение 1-этил-2-(α -цианопропил)бензимидазола (IV) (выход 21%). Использование двукратного избытка йодистого этила ведет, в основном, к повышению выхода N,C-диэтилзамещенного IV.

В апротонных полярных растворителях (ДМСО, ацетон), в которых обычно резко увеличивается нуклеофильность N-аниона, также происходит преимущественно N- и N,C-замещение. Одновременно в реакционной среде образуется еще ряд соединений, строение которых не установлено из-за трудности выделения их в чистом виде.

Алкилирование в двухфазной системе с использованием краун-эфиров или четвертичных аммониевых солей в качестве катализаторов затруднено низкой растворимостью 2-цианометилбензимидазола в растворителях, обычно применяемых в таких системах.



I—III, V, VI а R=C₂H₅, б R=C₄H₉, в R=CH₂CH=CH₂; II а, б X=I, в X=Br

Таким образом, алкилирование соединения I галогеналкилами в щелочной среде протекает нерегиоселективно и не может служить препаративным способом синтеза N-алкилзамещенных III а—в.

Учитывая пониженную основность 2-цианометилбензимидазола (рK_a 2,88) по сравнению с бензимидазолом (рK_a 5,53), мы надеялись на однозначное протекание реакции соединения I с галогеналкилами в отсутствие протоноакцепторных агентов. Действительно, при кипячении реагентов в этаноле образуются лишь моноалкилзамещенные III а—в, однако выходы их невысоки (не более 20%) и, кроме того, резко уменьшаются при переходе от йодистого этила к йодистому бутилу и бромистому аллилу. Увеличение количества взятого в реакцию галогеналкила, продолжительности реакции, замена этанола пропанолом, бутанолом или ксилолом мало сказываются на выходе конечных соединений, но иногда (особенно в ксилоле) ведут к сильному осмолению. В ДМФА моноалкилирование соединения I, как и в случае высокоосновных азолов [7], сопровождается N,N-диалкилированием и образованием побочного продукта полимерного строения. В спектрах ПМР 1,3-диалкил-2-цианометил-2,3-дигидробензимидазолинов (Va—в) кроме синглетного сигнала протона группы СН в положении 2 наблюдаются сигналы протонов алкильных групп удвоенной интенсивности. Соотношение выходов соединений III и V в этом случае (~1:4) говорит о преимущественном протекании N,N-дизамещения.

При нагревании 2-цианометилбензимидазола с избытком галогеналкилов II б, в без растворителя при 120—130°C N-монозамещенные III б, в получены с более высокими выходами (52 и 32% соответственно). Хотя в этих условиях образуются также N,N-дизамещенные V б, в (13 и 32% соответственно), этот способ удобен для синтеза 1-алкил-2-цианометилбензимидазолов благодаря легкости разделения соединений III и V вследствие их различной хроматографической подвижности на оксиде алюминия.

В ИК спектрах нитрилов III а—в имеются слабые полосы поглощения валентных колебаний связи C≡N в области 2240—2280 см⁻¹. При переходе к N,N-диалкилзамещенным Va—в частота поглощения этой полосы уменьшается до 2140—2160 см⁻¹ и резко увеличивается ее интенсивность, что можно объяснить возникающим в этих соединениях сопряжением цианогруппы со связью C=C. В электронных спектрах соединений III наблюдаются три четких максимума при 213 (lg ε 4,23), 275 (lg ε 3,75), 283 нм (lg ε 3,76) и широкая полоса поглощения в области 247—260 нм (lg ε 3,84). 1-Алкил-2-цианометилбензимидазолы III а—в способны протонироваться в кислых растворах по пиридиновому атому азота с образованием сопряженной кислоты. Основность этого атома азота уменьшается при удлинении алифатической цепи заместителя в положении 1; наибольшее влияние оказывает электроноакцепторная аллильная группа. Константы протолитического равновесия для 1-этил-, 1-бутил- и 1-аллилзамещенных (III а—в) равны соответственно 2,74, 2,31 и 2,05.

Соединения IIIa—в при действии нитрита натрия в уксусной кислоте легко переходят в соответствующие 1-алкил-2-(α -оксимино- α -цианометил)бензимидазолы (VIa—v); в их ИК спектрах слабая полоса поглощения связи $C\equiv N$ наблюдается при 2230—2250 см^{-1} , а поглощение хелатированной группы OH проявляется в виде широкой диффузной полосы в области 2400—3200 см^{-1} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на спектрометре Tesla BS-478 C (80 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Электронные спектры записаны на приборе Specord UV-vis в этаноле при концентрации веществ $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Константы протолитического равновесия определены потенциометрическим титрованием растворов 0,2 ммоль соединений в 25 мл водного ацетона (1:1) 0,1 н. раствором HCl на pH-метре pH-121 (при $\mu=0,1$). Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на Al_2O_3 , элюент $CHCl_3$, проявление парами йода. Разделение смесей веществ с помощью колоночной хроматографии проводили на Al_2O_3 I или II степени активности, элюент $CHCl_3$.

Взаимодействие 2-цианометилбензимидазола (I) с йодистым этилом. А. В раствор 1 г (15 ммоль) 85% KOH в 13 мл этанола вносят 1,57 г (10 ммоль) соединения I [8] и прибавляют в течение 30 мин при 20 °C и перемешивании 0,8 мл (10 ммоль) йодистого этила. Смесь кипятят 2 ч 30 мин, спирт упаривают, остаток обрабатывают 10 мл воды и экстрагируют хлороформом (3×10 мл). Хлороформный экстракт концентрируют до объема 8—10 мл и разделяют на колонке (50×4 см) с Al_2O_3 . Первая фракция (R_f 0,55) содержит 1-этил-2-(α -цианопропил)бензимидазол (IV). Выход 0,45 г (21 %). Белоснежные блестящие нглы с $T_{пл}$ 119 °C (из изооктана). ИК спектр: 2240 см^{-1} ($C\equiv N$). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,15 (3H, т, CH_3); 1,44 (3H, т, CH_3); 2,25 (2H, м, $C-CH_2$); 4,03 (1H, т, CH); 4,23 (2H, к, NCH_2); 7,26; 7,67 м. д. (4H, м, аром.). Найдено: C 73,0; H 7,1; N 19,8%. $C_{13}H_{15}N_3$. Вычислено: C 73,2; H 7,1; N 19,7%.

Из второй фракции (R_f 0,4) выделено 0,16 г (8,9%) 1-этилзамещенного IIIa. $T_{пл}$ 160—161 °C (из ацетона). По данным [3], $T_{пл}$ 156—157 °C. ИК спектр: 2260 см^{-1} ($C\equiv N$). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,42 (3H, т, CH_3); 3,96 (2H, с, CH_2CN); 4,18 (2H, к, NCH_2); 7,62; 7,25 м. д. (4H, м, аром.). Найдено: C 71,4; H 6,0; N 22,6%. $C_{11}H_{11}N_3$. Вычислено: C 71,3; H 6,0; N 22,7%.

При увеличении количества йодистого этила в аналогичной реакции до 20 ммоль и продолжительности реакции до 3 ч 30 мин из реакционной смеси выделено 0,66 г (31%) N,C-диэтилзамещенного IV и 0,18 г (9,7%) N-этилзамещенного IIIa.

Б. Раствор 0,63 г (4 ммоль) соединения I и 0,5 мл (6 ммоль) йодистого этила в 5 мл абсолютного этанола кипятят 6 ч. Спирт упаривают, остаток обрабатывают 10 мл 5% раствора соды и экстрагируют $CHCl_3$ (3×5 мл). Не растворившийся в хлороформе осадок непрореагировавшего исходного I (0,28 г) отфильтровывают. Хлороформный экстракт, содержащий смесь соединений I и IIIa, хроматографируют на колонке (15×2 см) с Al_2O_3 , элюируя $CHCl_3$ и собирая фракцию с R_f 0,4. Остаток (0,23 г) после испарения растворителя кристаллизуют последовательно из ацетонитрила и ацетона, получая 0,14 г (19%) 1-этилзамещенного IIIa. $T_{пл}$ 159—160 °C. Из колонки спиртом дополнительно вымывают 0,13 г соединения I.

В. Смесь 0,63 г (4 ммоль) соединения I, 1 мл (12 ммоль) йодистого этила и 10 мл ксилола кипятят 2 ч. Охлаждают, смолистый осадок отделяют, промывают петролейным эфиром. Затем его обрабатывают 10 мл 5% раствора соды и экстрагируют $CHCl_3$ (3×8 мл). После испарения $CHCl_3$ остается 0,43 г смеси исходного I и конечного IIIa, которую разделяют хроматографически, так же как в предыдущем опыте, получая 0,15 г (20,3%) соединения IIIa ($T_{пл}$ 159—160 °C) и 0,26 г исходного I. Некоторое количество соединения I по данным ТСХ присутствует наряду с продуктами разложения в ксилольном и содовом растворах.

Г. Кипятят смесь 1,57 г (10 ммоль) соединения I и 1,2 мл (15 ммоль) йодистого этила в 7 мл ДМФА 1 ч. Охлаждают, выливают в 20 мл воды. Осадок темно-желтого цвета (0,66 г), труднорастворимый в органических растворителях и представляющий собой, вероятно, продукт полимеризации, отделяют, промывают водой. Маточный раствор подщелачивают раствором NH_4OH до pH 8 и экстрагируют $CHCl_3$ (3×5 мл).

Хлороформный экстракт, содержащий смесь 1,3-днэтил-2-цианометилбен-2,3-дигидробенз-имидазолина (Va), R_f 0,8, соединения IIIa и исходного I, разделяют на колонке ($40 \times 3,5$ см) с Al_2O_3 . Выход соединения Va 0,77 г (36,1%). $T_{пл}$ 91 °C (из изооктана). ИК спектр: 2145 см^{-1} ($C \equiv N$). Спектр ПМР (CF_3COOH): 1,25 (6H, т, 2- CH_3); 4,26 и 4,38 (6H, к, 2- NCH_2 , который частично накладывается на с, CH_2CN); 7,37 м. д. (4H, с, аром.). Найдено: С 73,1; Н 7,0; N 19,6%. $C_{13}H_{15}N_3$. Вычислено: С 73,2; Н 7,1; N 19,7%. Выход соединения IIIa 0,17 г (9,2%).

Взаимодействие 2-цианометилбензимидазола (I) с йодистым бутилом. А. Смесь 0,79 г (5 ммоль) соединения I и 0,57 мл (10 ммоль) йодистого бутила в 10 мл абсолютного спирта кипятят 14 ч. Спирт упаривают, остаток обрабатывают 5 мл 10% раствора NH_4OH , затем 5—7 мл $CHCl_3$. Не вступивший в реакцию I (0,63 г) отфильтровывают, а маточный хлороформный раствор пропускают через колонку с Al_2O_3 , собирая фракцию с R_f 0,4. После испарения элюата остается 0,1 г (9,4%) **1-бутил-2-цианометилбензимидазола (IIIб)** в виде масла, кристаллизующегося при растрении с петролевым эфиром. Белоснежные кристаллы с $T_{пл}$ 56—57 °C (из низкипящего петролевого эфира). ИК спектр: 2245 см^{-1} ($C \equiv N$). Спектр ПМР (CF_3COOH): 0,6 (3H, т, CH_3); 1,1 (2H, м, CH_2CH_3); 1,59 (2H, м, NCH_2CH_2); 4,13 (2H, т, NCH_2); 4,33 (2H, с, CH_2); 7,33 м. д. (4H, с, аром.). Найдено: С 73,0; Н 7,0; N 19,8%. $C_{13}H_{15}N_3$. Вычислено: С 73,2; Н 7,1; N 19,7%.

Б. Смесь 3,14 г (20 ммоль) соединения I и 4,6 мл йодистого бутила нагревают в колбе с коротким дефлегматором, повышая температуру в течение 30 мин от 20 °C до 125—130 °C, добавляют 4 мл абсолютного спирта (осадок соединения I при этом почти полностью растворяется) и нагревают 1 ч при 125—130 °C. Затем к смеси добавляют 2 мл спирта и нагревают 3 ч. Образовавшийся прозрачный плав по охлаждению обрабатывают 15 мл $CHCl_3$ и 20 мл 5% раствора Na_2CO_3 , слои разделяют. Из водного слоя отфильтровывают 1,1 г (35%) исходного I, а хлороформный слой фракционируют на хроматографической колонке (50×4 см) с Al_2O_3 , в результате чего выделяют 0,69 г (12,8%) **1,3-дибутил-2-цианометил-2,3-дигидробензимидазолина (Vб)** и 2,2 г (51,6%) 1-бутилзамещенного IIIб, идентичного полученному способом А.

Соединение Vб очищают перекристаллизацией из изооктана. $T_{пл}$ 77 °C. R_f 0,8. ИК спектр: 2140 см^{-1} ($C \equiv N$). Спектр ПМР (CF_3COOH): 0,56 (6H, т, 2- CH_3); 1,08 (4H, м, 2 CH_2CH_3); 1,54 (4H, м, 2 NCH_2CH_2); 4,15 (4H, т, 2- NCH_2); 4,31 (2H, с, CH_2); 7,33 м. д. (4H, с, аром.). Найдено: С 75,8; Н 8,5; N 15,8%. $C_{17}H_{23}N_3$. Вычислено: С 75,8; Н 8,6; N 15,6%.

Взаимодействие 2-цианометилбензимидазола (I) с бромистым аллилом. Нагревают смесь 3,14 г (20 ммоль) соединения I и 3,5 мл (40 ммоль) бромистого аллила в запаянной ампуле 6 ч при 115—120 °C. Спекшуюся темную массу после охлаждения тщательно растирают с 25—30 мл ацетона, осадок (4,5 г) отфильтровывают, промывают ацетоном (2×10 мл). Затем осадок обрабатывают 15 мл 10% NH_4OH , экстрагируют 10 мл $CHCl_3$ и экстракт фракционируют на колонке (50×4 см) с Al_2O_3 , собирая фракции с R_f 0,8 и 0,4.

Из первой фракции получают 1,5 г (31,6%) **1,3-диаллил-2-цианометилбен-2,3-дигидробензимидазолина (Vв)**. Белоснежные кристаллы с $T_{пл}$ 86 °C (из изооктана). ИК спектр: 2160 см^{-1} ($C \equiv N$). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,25 (1H, с, $CHCN$); 4,25 и 4,82 2 (2H, м, NCH_2); 5,12 и 5,25 2 (2H, м, CH_2); 5,83 (2H, м, 2- CH); 6,93 м. д. (4H, м, аром.). Найдено: С 75,7; Н 6,3; N 17,9%. $C_{15}H_{15}N_3$. Вычислено: С 75,9; Н 6,4; N 17,7%.

Вторая фракция содержит 1,25 г (31,7%) **1-аллил-2-цианометилбензимидазола (IIIв)**. Белоснежные иглы с $T_{пл}$ 97—98 °C (из изооктана), растворимые в ацетоне, ацетонитриле, этилацетате, спирте, $CHCl_3$. ИК спектр: 2280 см^{-1} ($C \equiv N$). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 3,9 (2H, с, CH_2CN); 4,65 и 4,73 (2H, м, NCH_2); 5,0 и 5,23 (2H, м, CH_2); 5,8 (1H, м, CH); 7,2 и 7,62 м. д. (3H и 1H, м, аром.). Найдено: С 73,0; Н 5,4; N 21,3%. $C_{12}H_{11}N_3$. Вычислено: С 73,1; Н 5,6; N 21,3%.

По данным ТСХ в ацетоновом фильтрате присутствуют исходный 2-цианометилбензимидазол I, соединения IIIв, Vв и небольшие количества соединений неизвестного строения, загрязненные продуктами разложения, которые затрудняют разделение этой смеси.

2-(α -Оксимино- α -цианометил)-1-этилбензимидазол (VIa). К раствору 0,93 г (5 ммоль) соединения IIIa в 5 мл уксусной кислоты прибавляют при перемешивании и охлаждении ледяной водой раствор 0,52 г (7,5 ммоль) $NaNO_2$ в 2 мл воды. Смесь

оставляют при 20 °С на 2—3 ч, разбавляют в 3 раза водой, осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат при 110—120 °С. Выход 1,06 г (99%). Бледно-желтые кристаллы с $T_{пл}$ 209—210 °С (разл.). ИК спектр: 2230 ($C\equiv N$), 2400—3200 cm^{-1} (ОН). Спектр ПМР (CF_3COOH): 1,17 (3H, т, CH_3); 4,37 (2H, к, CH_2); 7,37 м. д. (4H, с, аром.). Найдено: С 61,7; Н 4,6; N 26,2%. $C_{11}H_{10}N_4O$. Вычислено: С 61,7; Н 4,7; N 26,1%.

Аналогично получены оксимы VIб,в.

1-Бутил-2-(α -оксиимино- α -цианометил)бензимидазол (VIб). Выход 91%. $T_{пл}$ 232—233 °С (разл., из спирта). ИК спектр: 2235 ($C\equiv N$), 2400—3200 cm^{-1} (ОН). Спектр ПМР (CF_3COOH): 0,55 (3H, т, CH_3); 1,04 (2H, м, CH_2-CH_3); 1,57 (2H, м, NCH_2CH_2); 4,32 (2H, т, NCH_2); 7,33 м. д. (4H, с, аром.). Найдено: С 64,3; Н 5,9; N 23,3%. $C_{13}H_{14}N_4O$. Вычислено: С 64,5; Н 5,8; N 23,1%.

1-Аллил-2-(α -оксиимино- α -цианометил)бензимидазол (VIв). Выход 87,1%. $T_{пл}$ 195—196 °С (разл., из спирта). ИК спектр: 1645 ($C=C$ внекольцевая), 2250 ($C\equiv N$), 2400—3200 cm^{-1} (ОН). Спектр ПМР (CF_3COOH): 4,98 (4H, м, CH_2 , NCH_2); 5,6 (1H, м, CH); 7,38 м. д. (4H, с, аром.). Найдено: С 63,5; Н 4,6; N 25,0%. $C_{12}H_{10}N_4O$. Вычислено: С 63,7; Н 4,4; N 24,8%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров К. Н., Черновьянц М. С., Цупак Е. Б., Черноivanова Т. М. А. с. 548604 (СССР); опубл. в Б. И., 1977, № 8, с. 95.
2. Ozegowski W., Krebs D. J. prakt. Chem., 1965, Bd 29, S. 18.
3. Finch N., Gemenden C. W. J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 3114.
4. Morimoto A., Nakai Y., Takasugi H. Japan Kokai 7378105 (1973); С. А., 1974, vol. 80, 82968.
5. Serafin B., Konopski L., Stolarczyk L. Roczn. Chem., 1977, vol. 51, p. 2355.
6. Пожарский А. Ф. Дис. ... канд. хим. наук, Ростов-на-Дону: РГУ, 1963.
7. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия, 1985, с. 149.
8. Buchi J., Zwicky H., Aebi A. Arch. Pharm., 1960, vol. 293, p. 758.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии

Ростовский государственный университет
им. М. А. Суслова, Ростов-на-Дону 344090

Поступило 10 X 1986
После переработки 5 V 1987

УДК 547.751'822.3.07:543.422

Б. А. Трофимов, А. Б. Шапиро, Р. Н. Нестеренко, А. И. Михалева,
Г. А. Калабин, Н. И. Голованова, И. В. Яковлева, С. Е. Коростова

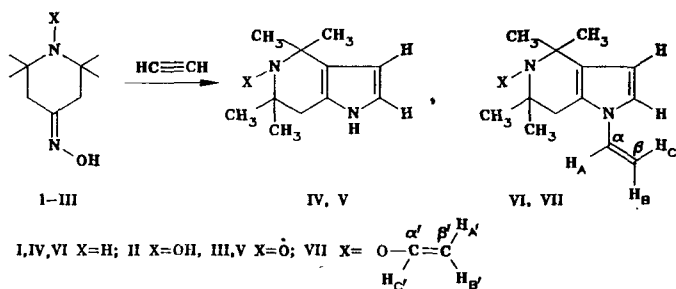
ПИРРОЛЫ ИЗ КЕТОКСИМОВ И АЦЕТИЛЕНА

36*. СИНТЕЗ 4,4,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРО-5-АЗАИНДОЛА, ЕГО НИТРОКСИЛЬНОГО, ВИНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНЫХ И СПИН-МЕЧЕНОГО СОПОЛИМЕРА

Впервые успешно вовлечен в пиррольный синтез по реакции с ацетиленом в системе КОН—ДМСО оксим с нитроксильным центром — 2,2,6,6-тетраметил-1-нитроксил-4-оксиминопиперидин. Изучено также поведение в этой реакции оксимов 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидона и его 1-оксипроизводного. Синтезированы соответствующий 5-азаиндол и его 5-нитроксильное и 1-винильное производные. Оксим 1-оксипиперидона-4 при 50—60 °С в условиях реакции претерпевает окислительное превращение в азаиндол, тогда как при 105 °С и избытке ацетилена происходит также восстановление оксигруппы. Образование пиррольного кольца не имеет радикальных стадий, тогда как винилирование образующихся пирролов, по-видимому, включает одиозлектронный перенос. 1-Винил-4,4,6,6-тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азаиндол использован для получения спин-меченого поливинилового спирта.

В предыдущих работах данной серии показано, что реакция кетоксимов с ацетиленом в системах гидроксид щелочного металла—полярный апротонный растворитель позволяет получать пирролы и их 1-винильные производные с алкильными, арильными и гетарильными заместителями в кольце, а также конденсированные пиррольные системы типа тетрагидроиндола, циклопентано[*b*]пиррола, дигидробензо[*g*]индола [2].

В этой статье обсуждаются особенности взаимодействия оксима 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидона (I, X=H) и его N-окисленных производных (II, X=OH; III, X=O[•]) с ацетиленом в системе КОН—ДМСО, а также экспериментальные детали синтеза новых тетрагидроазаиндолов IV—VI, о чем до сих пор давалась лишь краткая [3] либо самая общая [4] информация.



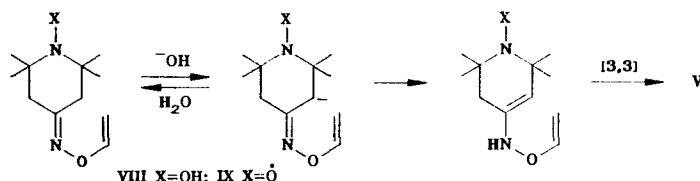
Выявлены следующие факты принципиального значения.

1. Оксим III с нитроксильной группировкой может быть превращен в соответствующий азаиндол V без разрушения свободнорадикального центра (выход 65%, условия не оптимизированы). Отсюда два важных следствия: а) наличие нитроксильной функции в составе кетоксима не является препятствием для его пирролизации по реакции с ацетиленом в суперосновной среде; б) пирролизация кетоксимов под действием аце-

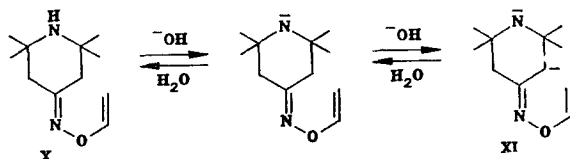
* Сообщение 35 см. [1].

тилена в присутствии сверхсильного основания не имеет выраженных радикальных стадий, в противном случае нитрокислые центры выступали бы как спиновые ловушки и тормозили реакцию.

2. Кетоксимы II и III превращаются в пирролы легче неокисленной формы I. Так, если они при температуре 50–60°C образуют азаиндол V с выходом 48 и 65% соответственно, то соединение I при прочих равных условиях превращается в азаиндол IV лишь при 90–95°C с выходом 24%. Это, возможно, связано с облегчением изомеризации промежуточных О-винилокسيمов VIII, IX за счет большей кислотности групп CH_2 , обусловленной сильным отрицательным индукционным эффектом эндоциклических группировок $\text{N}-\text{OH}$ и $\text{N}-\text{O}^\cdot$.



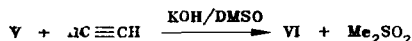
В то же время вероятная в суперосновной среде ионизация связи NH О-винилоксима X должна препятствовать депротонированию группы CH_2 из-за термодинамической невыгодности дианиона XI, обусловленной отталкиванием близко расположенных отрицательных зарядов.



3. Оксим 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидона (II), взаимодействуя с ацетиленом в системе $\text{KOH}-\text{DMSO}$ при 50–60°C, образует азаиндол V с нитрокислой группировкой (выход 48%), т. е. в условиях реакции имеет место окислительно-восстановительный процесс:



4. При повышенной температуре (105°C) и избытке ацетилена оксим II превращается в 1-винилазаиндол VI, по-видимому, через промежуточное образование нитроксиды V (см. 3). Таким образом, в более жестких условиях система $\text{KOH}-\text{DMSO}$ ведет себя по отношению к нитрокислоте как восстановитель, возможно, за счет превращения диметилсульфоксида в диметилсульфон или метансульфонат (с более глубоким расщеплением).



5. В ходе редокс-пирролиза оксима II образуется немного 1-винил-5-винилокси-4,4,6,6-тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азаиндола (VII). Это первый пример нуклеофильного присоединения гидроксиламина к тройной связи, не активированной сильными акцепторными заместителями.

6. Не удастся получить 1-винилазаиндол с нитрокислой группировкой из оксимов II и III. В обоих случаях при 50–65°C образуется только не замещенное по атому азота производное V. С повышением температуры до 95°C оксим III превращается в 1-винилазаиндол VI, лишенный радикального центра. Это можно расценивать как указание на то, что процесс винилирования пирролов в системе $\text{KOH}-\text{DMSO}$ включает одноэлектронную стадию, например:



которая тормозится нитроксильными радикалами (тогда восстановителем нитроксила V может быть анион-радикал ацетилена).

Что касается чисто препаративных результатов, то лучший выход (90%) азаиндола VI достигнут при использовании молярного соотношения оксим I—KOH—DMCO, 1:3:43 (105 °C, 8 ч). При 95 °C и прочих равных условиях за 5 ч 30 мин азаиндол VI образуется с выходом 87%, а при эквимольном соотношении оксим I—KOH (90—95 °C, 6 ч) получена смесь, состоящая из азаиндола IV (24%) и исходного оксима. Реакция того же оксима I с ацетиленом под давлением (14 ат, 100 °C, 3 ч, эквимольное соотношение оксим I—KOH) сопровождается значительным осмолением, ведущим к снижению выхода азаиндола VI до 38%.

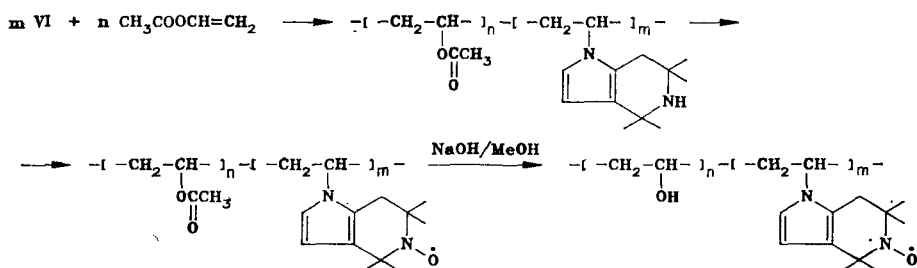
Азаиндол V является единственным продуктом реакции, если оксим II реагирует с ацетиленом при 50—60 °C. Повышение температуры реакции до 105 °C ведет к образованию смеси азаиндолов: VI (55%), IV, V, VII (~1%).

В ИК спектрах азаиндолов IV, V в таблетках с KBr и в нуйоле наблюдается полоса валентных колебаний связанных групп NH при 3280 см⁻¹ (межмолекулярные водородные связи). В спектре разбавленного раствора (CCl₄, c=3·10⁻³ моль/л) присутствуют две полосы: одна из них с частотой 3485 см⁻¹ относится к свободной группе NH пиррольного цикла (в пирроле 3495 см⁻¹ [5]), вторая, слабая, находящаяся при 3330 см⁻¹, соответствует полосе группы NH пиперидина (3347 см⁻¹ [6]). Постоянство частоты группы NH (3330 см⁻¹) в спектрах 1-винил-азаиндола VI как в пленке, так и в разбавленном растворе (CCl₄) свидетельствует о неспособности экранированной метилами группы NH пиперидинового кольца к образованию межмолекулярных водородных связей. Винильная группа азаиндола VI проявляется в ИК спектре полосами 865 (CH₂=), 1645 (C=C), 3100 см⁻¹ (CH₂=). Полосы 1380, 1490, 1550 см⁻¹ в спектрах азаиндолов IV—VII типичны для пиррольного кольца [2].

УФ спектр 1-винилазаиндола VI (в этаноле) имеет две полосы: 202 (ε 12 500) и 247 нм (ε 12 600), что почти полностью соответствует 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолу [2]. Спектры азаиндолов IV и V содержат полосы в области 213 (ε 7800) и 216 нм (ε 8600) и имеют сходство со спектром 4,5,6,7-тетрагидроиндола [7].

Азаиндол V парамагнитен. В его спектре ЭПР* (растворитель ДМСО) имеется характерный триплет с соотношением интенсивности компонент 1:1:1 и константой сверхтонкого расщепления $a_N = 16,04$ Э. Спектр ПМР азаиндола V представляет собой размытые широкие сигналы, положение которых соответствует положению сигналов в спектрах ПМР соединений IV и VI.

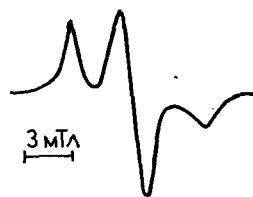
Спин-меченый поливиниловый спирт, обладающий криопротекторными свойствами [8], синтезирован радикальной сополимеризацией винилацетата с винилазаиндолом VI ампульным методом в хлорбензоле по следующей схеме:



Окисление аминных звеньев до нитроксильных осуществляется *m*-хлорнадбензойной кислотой. Состав полученного спин-меченого поли-

* Авторы признательны Т. И. Вакульской за снятие спектра ЭПР.

Спектр ЭПР 0,3% раствора спин-меченого поливинилового спирта в воде при -170°C .



винилового спирта установлен двойным интегрированием спектров ЭПР замороженных водных образцов сополимера и определением объемной спиновой концентрации в сухом спин-меченом сополимере с использованием параметров спектра (см. рисунок [9]). Результаты двух методов показывают, что спин-меченый поливиниловый спирт содержит $(3,2 \pm 0,8) \cdot 10^{19}$ сп/г, что соответствует 1 метке на 250 звеньев сополимера. Степень омыления сополимера составляет 93%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех опытах использовали ДМСО марки х. ч., КОН с содержанием воды ~14% (пересчет на безводный препарат не производился). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Bruker WP-200, ИК и УФ спектры соответственно сняты на спектрометрах UR-20 и Perkin—Elmer 402. Спектры ЭПР сополимеров записаны на радиоспектрометре Varian E-104.

4,4,6,6-Тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азиндол (IV). В колбу, снабженную мешалкой, холодильником и трубкой для подачи ацетилен, помещают 5 г (29,4 ммоль) оксима I, 1,7 г (30 ммоль) тонкоизмельченного КОН и 70 мл ДМСО. Через энергично перемешиваемую смесь пропускают ацетилен (~580 мл/мин) в течение 6 ч при $90-95^{\circ}$. После охлаждения содержимое колбы разбавляют холодной водой (1:2 по объему) и экстрагируют эфиром (70 мл $\times$ 5). Эфирные вытяжки промывают водой и сушат поташом. После удаления растворителя остаток хроматографируют на тонких незакрепленных слоях Al_2O_3 (гексаи—эфир—этанол, 5:5:1) и получают 1,26 г (24%) азиндола IV, кристаллы светло-кремового цвета, $T_{\text{пл}}$ $128-129^{\circ}\text{C}$. Спектр ПМР: 10,14 (1H, 1-H); 6,48 (1H, д, 2-H); 5,80 (1H, д, 3-H, $^3J_{23}=2,5$ Гц); 2,32 (2H, с, CH_2); 1,22 (6H, с, 4- CH_3); 1,08 (6H, с, 6- CH_3); 3,35 м. д. (1H, 5-H, обмен с H_2O). Спектр ЯМР ^{13}C : 123,40 ($\text{C}_{(3a)}$); 122,39 ($\text{C}_{(7a)}$); 115,27 ($\text{C}_{(2)}$); 103,26 ($\text{C}_{(3)}$); 50,24 ($\text{C}_{(4)}$, $\text{C}_{(6)}$); 36,16 ($\text{C}_{(7)}$); 33,41 (4- CH_3); 30,28 м. д. (6- CH_3). Найдено: С 74,2; Н 10,2; N 15,7%. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено: С 74,1; Н 10,2; N 15,7%.

1-Винил-4,4,6,6-тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азиндол (VI). А. В энергично перемешиваемую суспензию, состоящую из 5 г (29,4 ммоль) оксима I, 3,4 г (61 ммоль) КОН и 90 мл ДМСО, пропускают ацетилен (~580 мл/мин) при 105°C в течение 4 ч, добавляют 1,7 г (30 ммоль) КОН и продолжают барботировать ацетилен при интенсивном перемешивании еще 4 ч. После обработки, как описано выше, и последующего фракционирования в вакууме получают 5,43 г (90%) азиндола VI, жидкость желтого цвета, образующая легкоплавкие кристаллы, $T_{\text{пл}}$ $25-27^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}}$ 103°C (~4 гПа), n_D^{20} 1,5303, d_4^{20} 0,9805. Спектр ПМР: 7,03 (1H, д, 2-H); 6,02 (1H, д, 3-H, $^3J_{23}=2,4$ Гц); 6,68 (1H, к, H_A); 4,55 (1H, к, H_B); 5,10 (1H, к, H_C , $^3J_{AB}=8,9$, $^3J_{AC}=15,8$, $^2J_{BC}=0,8$ Гц); 2,39 (2H, с, CH_2); 1,25 (6H, с, 4- CH_3); 1,12 м. д. (6H, с, 6- CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C : 130,47 ($\text{C}_{(2)}$); 125,36 ($\text{C}_{(3a)}$); 124,65 ($\text{C}_{(7a)}$); 115,71 ($\text{C}_{(2)}$); 106,36 ($\text{C}_{(3)}$); 96,04 ($\text{C}_{(6)}$); 50,19 и 50,04 ($\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 34,77 ($\text{C}_{(7)}$); 32,79 (4- CH_3); 30,28 м. д. (6- CH_3). Найдено: С 76,2; Н 9,8; N 13,6%. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено: С 76,4; Н 9,9; N 13,7%.

Б. В энергично перемешиваемую суспензию 5 г (29,4 ммоль) оксима I, 3,4 г (61 ммоль) растертого в порошок КОН и 100 мл ДМСО в течение 4 ч барботируют ацетилен при 95°C , добавляют 1,7 г (30 ммоль) КОН и ведут процесс при той же температуре еще 1 ч 30 мин. Смесь оставляют на ночь, выливают в 300 мл холодной воды и экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой, сушат поташом. Удалив эфир, остаток фракционируют в вакууме. Получают 5,2 г (87%) хроматографически чистого азиндола VI (хроматограф Цвет-100, детектор — катарометр, длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, носитель — хроматон N-AW, жидкая фаза 5% DS-550, газ-носитель

гелий, температура термостата 164 °С, испарителя 300 °С, детектора 200 °С), $T_{кип}$ 92 °С (3,3 гПа), n_D^{20} 1,5348, d_4^{20} 0,9742.

В. В однолитровом стальном вращающемся автоклаве нагревают (100 °С, 3 ч) 34 г (0,2 моль) оксима I, 11,2 г (0,2 моль) КОН в 300 мл ДМСО, смесь предварительно насыщают ацетиленом при комнатной температуре и начальном давлении 14 ат. Реакционную массу разбавляют четырехкратным (по объему) количеством воды и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой, сушат поташом. Остаток после удаления эфира перегоняют в вакууме. Получают 26 г сырого вещества и 11,5 г темно-коричневой смолы. Повторной дистилляцией в вакууме выделяют 15,5 г (38%) азаиндола VI.

Г. Аналогично методике В (автоклав, 80 °С, 3 ч) из 10 г (59 ммоль) оксима I, 3,9 г (69 ммоль) КОН в 140 мл ДМСО получают 7,6 г (63%) практически чистого азаиндола VI (ТСХ, Silufol UV-254, гексан—эфир, 3:1).

Азаиндол VI из оксима II. Из 5,4 г (29 ммоль) оксима II, 5,1 г (91 ммоль) КОН (добавляют порциями по 1,7 г через каждые 3 ч) в 95 мл ДМСО (105 °С, 8 ч, ацетилен пропускают при атмосферном давлении) получают смесь веществ, из которой препаративным хроматографированием на незакрепленных слоях Al_2O_3 получают 3,2 г (55%) азаиндола VI, а также азаиндолы IV, V, VII в количествах ~1%. Спектр ПМР азаиндола VII: 6,94 (1H, д, 2-H); 5,90 (1H, д, 3-H, $^3J_{23}=2,7$ Гц); 6,78 (1H, к, H_A); 4,48 (1H, к, H_B); 4,96 (1H, к, H_C, $^3J_{AB}=9,0$, $^3J_{AC}=15,8$, $^2J_{BC}=0,8$ Гц); 2,43 (с, 7-CH₂); 1,26 (6H, с, 4-CH₃); 1,14 (6H, с, 6-CH₃); 6,52 (1H, к, H_{A'}); 3,82 (1H, к, H_{B'}); 4,20 м. д. (1H, к, H_{C'}, $^3J_{A'B'}=6,8$, $^3J_{A'C'}=13,5$, $^2J_{B'C'}=1,4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C : 130,39 ($C_{(a)}$); 96,81 ($C_{(b)}$); 157,84 ($C_{(a')}$); 84,91 м. д. ($C_{(b')}$).

Азаиндол VI из оксима III. Через энергично перемешиваемую нагретую до 95 °С смесь 3 г (16 ммоль) оксима III, 2,6 г (46 ммоль) КОН и 50 мл ДМСО в течение 3 ч пропускают ацетилен при атмосферном давлении. Затем добавляют еще 0,8 г (14 ммоль) КОН, продолжая барботировать ацетилен 3 ч 30 мин. После вышеописанной обработки и фракционирования в вакууме получают 2,7 г (82%) азаиндола VI.

4,4,6,6-Тетраметил-5-нитроксил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азаиндол (V) из оксима II. В перемешиваемую смесь 5,4 г (29 ммоль) оксима II, 3,4 г (61 ммоль) КОН и 100 мл ДМСО пропускают ацетилен при 50—60 °С в течение 4 ч, добавляют 1,7 г (30 ммоль) КОН и процесс ведут в тех же условиях еще 4 ч. После обработки, как описано выше, и хроматографирования на пластинках с Al_2O_3 (гексан—эфир, 1:1) получают 2,7 г (48%) азаиндола V, ярко-оранжевые кристаллы, $T_{пл}$ 143—144 °С. Найдено: С 68,7; Н 8,3; N 14,3%. $C_{11}H_{17}N_2O$. Вычислено: С 68,4; Н 8,9; N 14,5%.

4,4,6,6-Тетраметил-5-нитроксил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азаиндол (V) из оксима III. Из 5,4 г (29 ммоль) оксима III, 5,1 г (91 ммоль) КОН (вводят порциями по 1,7 г через каждые 3 ч) в 95 мл ДМСО при 65 °С за 8 ч получают (препаративное хроматографирование на пластинках с Al_2O_3 , гексан—эфир, 1:1) 4,2 г (65%) азаиндола V.

Спин-меченый поливиниловый спирт. В стеклянные ампулы помещают 5 г (58 ммоль) винилацетата, 0,05 г (0,24 ммоль) винилазаиндола VI и 0,1 г динитрила азоиномасляной кислоты (2%) в 20 мл хлорбензола, продувают аргоном в течение 30 мин, запаивают и термостатируют при 70 °С в течение 40 ч. Полученную массу очищают трехкратным пересаживанием из хлороформа (осадитель — гексан). Растворяют сополимер в 100 мл хлороформа, охлаждают до 0 °С и при перемешивании добавляют раствор 0,1 г *m*-хлорнадбензойной кислоты в 20 мл хлороформа. Выдерживают реакционную массу при 0 °С в течение 20 ч. Спин-меченый сополимер пересаживают из толуола гексаном. Сушат при комнатной температуре. Выход 70%. M 6360 (эбулиоскопически).

К раствору 2 г спин-меченого сополимера в 50 мл метанола добавляют 10 мл 20% раствора гидроксида натрия в метаноле и кипятят 5 ч. Полученный белый осадок отфильтровывают, промывают метанолом и сушат в вакууме. Определяют степень омыления по стандартной методике [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев И. А., Гасанов Б. Р., Голованова Н. И., Михалева А. И. ХГС, 1987, № 11, с. 1486.
2. Трофимов Б. А., Михалева А. И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984. 260 с.

3. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Нестеренко Р. Н., Калабин Г. А., Шапиро А. Б., Яковлева И. В. В кн.: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Ереван, 1984, с. 110.
4. Trofimov B. A. Z. Chem., 1986, N 26, S. 41.
5. Fruson N., Josien M.-L., Powell R. L., Utterback E. J. Chem. Phys., 1952, vol. 20, p. 145.
6. Miron P. App. chim. (Roma), 1956, vol. 86, p. 165.
7. Трофимов Б. А., Голованова Н. И., Шергина Н. И., Михалева А. И., Коростова С. Е., Васильев А. Н., Анисимова И. Л. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений. Новосибирск: ИОХ СО АН СССР, 1981, вып. 21. 102 с.
8. Mikhalev O. I., Yakovleva I. V., Trofimov V. I., Shapiro A. B. Crio-Lett., 1985, vol. 6, p. 245.
9. Михалев О. И., Трофимов В. И. ЖФХ, 1984, т. 58, с. 631.
10. Артеменко А. И., Тикунова И. В., Ануфриев Е. К. Практикум по органической химии. М.: Высш. школа, 1983. 206 с.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск 664033

Поступило 23 VII 1986

УДК 547.822.5.04'823.07:541.128.1

Э. М. Абеле, Ю. Ш. Гольдберг, М. П. Гаварс, А. П. Гаухман,
М. В. Шиманская

СИНТЕЗ ФЕНОКСИПИРИДИНОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Реакции галогенипиридинов с фенолятами щелочных металлов в двух-фазной каталитической системе жидкость—твердое тело в отличие от межфазного катализа типа жидкость—жидкость позволяют получить 2-, 3- и 4-феноксипиридины из неактивированных бром- или хлорпиридинов и 2-хлорпиридинов. В полигалогенипиридинах замещению подвергаются атомы галогена в α - и γ -положениях. Реакцией 2,3,5,6-тетрабромпиридина с диалиевой солью пирокатехина получен 7,8-дибром-6-азафеноксай.

Нуклеофильное замещение галогена в алкил-, аллил-, бензил- и арилгалогенидах на алкоголят-анион в условиях межфазного катализа является удобным препаративным методом синтеза соответствующих простых эфиров, в том числе и фениловых [1]. Эта реакция осуществлена и в ряду галогенпиридинов. 2-Хлорпиридины, содержащие в положении 3 или 5 электроноакцепторный заместитель (NO_2 или Cl), реагируют с фенолом, замещенным или не замещенным в кольце, в двухфазной системе бензол(толуол)/50% водн. NaOH в присутствии катализатора межфазного переноса ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ или $\text{Bu}_3\text{P}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$) при 25—100°C и с удовлетворительным выходом превращаются в соответствующие феноксипиридины [2]. Однако получить таким образом 2-феноксипиридин из 2-хлорпиридина не удастся [2].

Намн изучены реакции ряда галогенпиридинов с фенолятами щелочных металлов в условиях межфазного катализа типа жидкость—твердое тело. Этот вариант имеет более широкие возможности варьирования температуры по сравнению с межфазным катализом типа жидкость—жидкость. На основании данных [2] можно было полагать, что для проведения реакции галогенпиридинов с фенолятами щелочных металлов потребуется температура выше 100°C. Поэтому в качестве растворителя был выбран о-ксилол, а в качестве катализаторов — краун-эфиры, четвертичные фосфониевые соли и трибутилфосфиноксид, которые значительно термостабильнее [3] четвертичных аммониевых солей, применяющихся обычно при температуре не выше 100°C.

В отсутствие межфазного катализатора реакция 2-бромпиридина Ia с фенолятом натрия или калия в о-ксилоле при температуре кипения смеси протекает медленно и дает 2-феноксипиридин IIa с очень низким выходом (1—6%). Введение 10% катализатора сильно ускоряет реакцию, причем фенолят калия значительно эффективнее фенолята натрия (таблица).



I, II а, д, е R=H; 6 R=3-CH₃; в R=4-CH₃; г R=6-CH₃; а-г R¹=2-PhO; д R¹=4-PhO, е R¹=3-PhO; I а X=2-Br; 6-г X=2-Cl; д X=4-Cl; е X=3-Br

В обоих случаях наиболее активны краун-эфиры. При использовании PhONa лучшим катализатором является 15-краун-5, диаметр полости которого (0,17—0,22 нм) более подходит для комплексообразования с ионом Na (ионный диаметр 0,194 нм), чем с ионом K (ионный диаметр

**Условия реакции 2-бромпиридина с фенолятами натрия и калия
в условиях межфазного катализа типа жидкость—твердое тело
(145 °С, 10 % катализатора)**

Катализатор	Выход 2-феноксипиридина, % (по данным ГЖХ)					
	фенолят натрия			фенолят калия		
	4 ч	10 ч	24 ч	3 ч	8 ч	10 ч
18-Краун-6	6,8	10,7	16,1	24,5	26,8	48,9
Дибензо-18-краун-6	1,1	2,8	8,6	44,4	64,7	72,1
15-Краун-5	5,0	7,8	26,1	9,2	—	33,6
+ — Bu ₄ PCl	1,9	4,3	11,7	7,9	36,3	38,5
Bu ₃ P→O	1,6	5,6	15,4	3,7	10,6	9,6
+ — P—CH ₂ PBu ₃ Cl*	2,4	2,8	6,9	6,1	16,8	—
+ — P—(CH ₂) ₆ PBu ₃ Bg**	1,1	5,4	12,8	7,0	24,0	33,5
Без катализатора	0,2	0,4	0,7	0,2	3,6	6,4

* Трибутилметилфосфонийхлорид на полимерном носителе (0,78 ммоль Cl/г).

** Трибутилгексилфосфонийбромид на полимерном носителе (83 ммоль Bg/г).

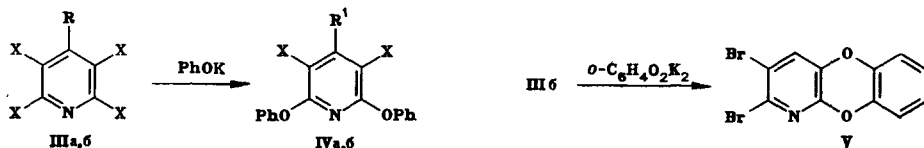
0,266 нм) [4]. Тетрабутилфосфонийхлорид несколько менее активен, чем краун-эфиры, а трибутилфосфиноксид катализирует реакцию 2-бромпиридина Ia с фенолятами калия и натрия в незначительной степени. Реакция соединения Ia с фенолятами щелочных металлов протекает и в условиях «трехфазного катализа» [5] в присутствии солей фосфония, закрепленных на полимерном носителе и нерастворимых в реакционной среде. Эти катализаторы, хотя и уступают по активности

растворимой фосфониевой соли Bu₄P⁺Cl⁻, но легко регенерируются и могут быть использованы повторно. Как и в ряде других нуклеофильных реакций [5], закрепленный на полимере катализатор, в котором ониевый катион отделен от полимерной матрицы более длинной метиленовой цепочкой, проявляет большую активность (таблица). Сопоставление активности различных межфазных катализаторов (таблица) проводилось при использовании полумикроколичеств реагентов (2 ммоль). При проведении реакции Ia с PhOK в присутствии 18-краун-6 в препаративном масштабе (на основе 5 г исходного Ia) соединение IIa было выделено с выходом 40% (по данным ГЖХ выход при работе с малыми количествами составляет 49%, при этом время реакции возрастает с 10 до 22 ч).

Для синтеза других феноксипиридинов использовали фенолят калия. Так, из 4-хлорпиридина Ig (в виде гидрохлорида, так как свободное основание неустойчиво) в условиях, аналогичных применявшимся для получения не соединения IIa (кипящий ксилол, катализатор дибензо-18-краун-6), получен 4-феноксипиридин IIд с выходом около 30%. Мы проверили пригодность этого метода для синтеза феноксипиридинов, содержащих электронодонорные метильные группы (IIб—г) из 2-хлорпиколинов Iб—г. При длительном кипячении растворов Iб—г в ксилоле с PhOK в присутствии 18-краун-6 феноксипиколины образуются с очень низким выходом (~4%), поэтому мы изучили возможность получения таких соединений в отсутствие растворителя. Этот вариант двухфазного каталитического метода [6] успешно применяется для осуществления разнообразных нуклеофильных реакций (см., например, работу [7] и ссылки в ней). Указанный метод эффективен для синтеза соединений IIб—г. При нагревании соединений Iб—г с PhOK в присутствии 18-краун-6 (150—160 °С, 7—9 ч) 2-пиридилфениловые эфиры IIб—г были получены с выходом 54—67%.

Межфазный катализ в отсутствие растворителя пригоден также для получения 3-феноксипиридина (IIe). Галоген в β -положении значительно устойчивее в реакциях нуклеофильного замещения, чем галогены в α - и γ -положениях. При кипячении раствора 3-бромпиридина Ie в ксилоле в присутствии PhOK и 18-краун-6 образования соединения IIe практически не происходит. В отсутствие же растворителя (170°C, 35 ч) соединение IIe удастся получить с выходом 44%.

Далее мы изучили реакции полигалогенпиридинов IIIa,6 с PhOK в двухфазной системе жидкость—твердое тело. Реакция 2,3,5,6-тетрабромпиридина (IIIa) с PhOK в кипящем ксилоле в присутствии 18-краун-6, как и следовало ожидать, дает 3,5-дибром-2,6-дифеноксипиридин (IVa) с выходом 70%. Пентахлорпиридин IIIб в подобных условиях превращается в 3,5-дихлор-2,4,6-трифеноксипиридин (IVб) с выходом 67%.



III, IV a X=Br, R=R'=H; 6 X=R=Cl, R'=PhO

Тетрабромпиридин IIIa был введен также в реакцию с дикалиевой солью пирокатехина. Поскольку атом брома в β -положении кольца значительно менее активен в реакциях нуклеофильного замещения, чем бром в α -положении, а без растворителя эту реакцию провести невозможно, в качестве последнего был выбран мезитилен ($T_{\text{кип}} 165^\circ\text{C}$). Реакция вещества IIIa с пирокатехинатом калия в условиях МФК дает 7,8-дибром-6-азафеноксан (V), выделенный с выходом 11%. Заместить еще два атома брома и получить пентациклическое соединение в изученных условиях не удастся, несмотря на применение избытка нуклеофильного реагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 и 22,63 МГц) в CDCl_3 ; внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборах Kgos MS-25 и AEI MS-50 с энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

ГЖХ проводили на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (1,2 м×3 мм), заполненной 5% OV-17 на хромсорбе W-HP (80—100 меш.). Газ-носитель — гелий (60 см³/мин). Температуру анализа варьировали в пределах 170—250°C в зависимости от состава реакционной смеси. Температуры плавления определены на столике Voetius и приведены без коррекции.

2- и 3-Бромпиридины перед работой перегоняли в вакууме. Гидрохлорид 4-хлорпиридина, трибутилфосфиноксид (Aldrich), 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, тетрабутилфосфонийхлорид, полимерио-связанные трибутилметилфосфонийхлорид (0,78 ммоль Cl/g) и трибутилгексилфосфонийбромид (0,83 ммоль Br/g) (Fluka) использовали без дополнительной очистки. 2-Хлорпиридины (Iб—г) синтезированы из соответствующих 2-аминопиридинов (Fluka) по [8].

Реакции 2-бромпиридина (Ia) с фенолятами натрия и калия в присутствии различных катализаторов. В реакционную пробирку Ригеа объемом 5 мл помещают 0,3 г (1,9 ммоль) соединения Ia, 0,27 г (2 ммоль) фенолята натрия или калия, 3 мл *o*-ксилола и 0,19 ммоль (10%) катализатора (см. таблицу). Реакционную смесь перемешивают при кипячении, контролируя ход реакции методом ГЖХ. Содержание вещества IIa в растворе определяют методом абсолютной калибровки. Полученные результаты приведены в таблице.

2-Феноксипиридин (IIa). К раствору 5 г (31,4 ммоль) соединения Ia и 0,83 г (3,14 ммоль) 18-краун-6 в 50 мл *o*-ксилола прибавляют 5,28 г (40 ммоль) фенолята калия и перемешивают 22 ч при 145°C. Реакционную смесь разбавляют бензолом и

два раза, промывают 20% водным NaOH (30 мл), отделяют органический слой, сушат (CaCl_2). Растворители отгоняют при понижении давления, остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,15 г (40%), $T_{\text{кип}}$ 85 °C (0,5 мм рт. ст.), $T_{\text{пл}}$ 36 °C (по данным [9], $T_{\text{кип}}$ 134—135 °C (11 мм рт. ст.); по данным [10], $T_{\text{пл}}$ 41—42 °C). Спектр ПМР: 6,7—7,7 (8H, м); 8,1—8,2 м. д. (1H, м); M^+ 171.

3-Метил-2-феноксипиридин (IIб). Смесь 6 г (47 ммоль) вещества Iб, 4,62 г (35 ммоль) PhOK и 1,26 г (3,5 ммоль) дибензо-18-краун-6 перемешивают 7 ч при 160 °C. Реакционную смесь разбавляют в пять раз бензолом, промывают 5% водным NaOH (20 мл), отделяют органический слой, сушат (CaCl_2), отгоняют бензол, остаток фракционируют в вакууме. Выход 4,4 г (68% в расчете на PhOK), $T_{\text{кип}}$ 100 °C (2 мм рт. ст.) [по данным [10], $T_{\text{кип}}$ 101—102 °C (1 мм рт. ст.)]. Спектр ПМР: 2,33 (3H, с); 6,8—7,6 (7H, м); 7,9—8,0 м. д. (1H, м); M^+ 185.

4-Метил-2-феноксипиридин (IIв) получен аналогично соединению IIб из 12,7 г (100 ммоль) вещества Iв и 9,24 г (70 ммоль) PhOK в присутствии 1,85 г (7 ммоль) 18-краун-6 при 150 °C в течение 6 ч. Выход 7 г (54% в расчете на PhOK); $T_{\text{кип}}$ 120 °C (3 мм рт. ст.). Спектр ПМР: 2,40 (3H, с); 6,74 (1H, уш. с); 6,86 (1H, д, $J=5$ Гц); 7,0—7,6 (5H, м); 8,09 м. д. (1H, д, $J=5$ Гц); M^+ 185.

6-Метил-2-феноксипиридин (IIг) получен, как описано для соединения IIб, из 20 г (160 ммоль) вещества Iг и 13,2 г (100 ммоль) PhOK в присутствии 2,64 г (10 ммоль) 18-краун-6 при 150 °C в течение 9 ч. Выход 10 г (54% в расчете на PhOK), $T_{\text{кип}}$ 93 °C (1,5 мм рт. ст.) [по данным [8], $T_{\text{кип}}$ 140 °C (15 мм рт. ст.)]. Спектр ПМР: 2,40 (3H, с), 6,3—7,5 м. д. (8H, м); M^+ 185.

4-Феноксипиридин (IIд). Суспензию 10 г (67 ммоль) Id и 8,8 г (67 ммоль) PhOK в 60 мл *о*-ксилола, содержащего 2,16 г (6 ммоль) дибензо-18-краун-6, кипятят при перемешивании 6 ч. Реакционную смесь разбавляют бензолом в два раза и промывают 10% водным раствором NaOH (50 мл). Органический слой отделяют, сушат (CaCl_2), отгоняют растворители, остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,15 г (28%), $T_{\text{кип}}$ 90 °C (2,5 мм рт. ст.) [по данным [9], $T_{\text{кип}}$ 157—158 °C (21 мм рт. ст.)]. Спектр ПМР: 6,7—7,6 (7H, м); 8,42 м. д. (2H, д, д, $J_1=6$, $J_2=1,8$ Гц); M^+ 171.

3-Феноксипиридин (IIе) получен, как описано для соединения IIб, из 23,8 г (150 ммоль) 3-бромпиридина Iе и 13,2 г (100 ммоль) PhOK в присутствии 2,64 г (10 ммоль) 18-краун-6 при 170 °C в течение 35 ч. Выход 6 г (44% в расчете на PhOK), $T_{\text{кип}}$ 100—103 °C (4 мм рт. ст.) [по данным [9], $T_{\text{кип}}$ 147—149 °C (17 мм рт. ст.)]. Спектр ПМР: 6,8—7,4 (7H, м); 8,1—8,4 м. д. (2H, м); M^+ 171.

2,3,5,6-Тетрабромпиридин (IIIа) получен диазотированием 2,6-диаминопиридина нитритом натрия в смеси 48% HBr с бромом в условиях получения 2-бромпиридина из 2-аминопиридина по Крэйгу [11]. К 315 мл 48% HBr в течение 10 мин прибавляют 16,37 г (150 ммоль) 2,6-диаминопиридина (Fluka), полученный раствор охлаждают до ~0 °C и при интенсивном перемешивании в течение 1 ч добавляют 75,2 мл (940 ммоль) NaNO_2 в минимальном количестве воды с такой скоростью, чтобы температура не превышала 0 °C. После прибавления всего NaNO_2 реакционную смесь перемешивают 1 ч при 0 °C, прибавляют 20% водный NaOH до pH ~8 и оставляют при 20 °C на 18 ч. Смесь экстрагируют эфиром (6×100 мл), отделяют органический слой, сушат (Na_2SO_4), эфир отгоняют, коричневый кристаллический осадок перекристаллизовывают из гексана. Выход 24 г (40,5%), $T_{\text{пл}}$ 103 °C (по данным [12], $T_{\text{пл}}$ 103,5—104 °C). Спектр ПМР, δ : 8,04 м. д. (с) [по данным [13], τ 1,91 (с)]; спектр ЯМР ^{13}C 122,8; 140,4; 145,1 м. д. (д, $J=40$ Гц, 4-H); M^+ 391 (^{79}Br).

Описанный путь синтеза соединения IIIа значительно удобнее и проще известных способов его получения (высокотемпературное газофазное бромирование 2,6-дибромпиридина [14], бромирование 1-метил-6-бром-2-пиридона в 1-метил-3,5,6-трибром-2-пиридон и реакция последнего с $\text{PBr}_5/\text{PBr}_3$ в запаянной трубке [12], электролитическое восстановление пентабромпиридина [15]).

3,5-Дибром-2,6-дифеноксипиридин (IVа). К раствору 3,94 г (10 ммоль) соединения IIIа прибавляют 3 г (23 ммоль) PhOK, 0,53 г (2 ммоль) 18-краун-6 в 25 мл *о*-ксилола и кипятят при перемешивании 6 ч. Реакционную смесь разбавляют в два раза бензолом, промывают 20% водным NaOH (50 мл), отделяют органический слой, сушат (CaCl_2), растворители отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход 3,0 г (71%), $T_{\text{пл}}$ 74 °C. Спектр ПМР: 6,8—7,3 (10H, м, C_6H_5); 8,02 м. д. (1H, с, 4-H); M^+ 419 (^{79}Br). Найдено: C 48,8; H 2,4; N 3,0%. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_2$. Вычислено: C 48,5; H 2,6; N 3,3%.

3,5-Дихлор-2,4,6-трифеноксипиридин (IV6). К раствору 4,27 г (17 ммоль) пентахлорпиридина (Fluka) и 0,62 г (1,7 ммоль) дибензо-18-краун-6 в 50 мл *o*-ксилола прибавляют 8 г (60 ммоль) фенолята калия и перемешивают 2 ч при 140 °С. Реакционную смесь разбавляют в два раза бензолом, промывают 20% водным NaOH (50 мл), отделяют органический слой, сушат (CaCl₂), растворители отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход 4,82 г (67%), *T*_{пл} 106 °С (по данным [16], *T*_{пл} 105—107 °С). Спектр ПМР: 6,8—7,4 м. д. (м); *M*⁺ 423 (³⁵Cl).

7,8-Дибром-6-азафеноксан (V). Смесь 4 г (10 ммоль) соединения IIIa, 3,77 г (20 ммоль) пирокатехината калия, 0,36 г (1 ммоль) дибензо-18-краун-6 и 15 мл мезитилена кипятят 2 ч, прибавляют еще 1 г пирокатехината калия и кипятят при перемешивании еще 1 ч 30 мин. Смесь охлаждают до 20 °С, разбавляют в два раза бензолом, промывают 10% водным NaOH (30 мл), отделяют органический слой, сушат (CaCl₂), растворители отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход 0,37 г (11%), бесцветные кристаллы, *T*_{пл} 172—174 °С. Спектр ПМР: 6,8—7,1 (4H, м); 7,33 м. д. (1H, с); *M*⁺ 341 (⁷⁹Br). Найдено: С 38,8; Н 1,5; N 4,0%. C₁₁H₅Br₂NO₂. Вычислено: С 38,5; Н 1,5; N 4,1%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновская Л. А., Юфит С. С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982. 184 с.
2. Alsaidi H., Gallo R., Metzger J. *Synthesis*, 1980, N 11, p. 921.
3. Dehmlow E. V., Dehmlow S. S. *Phase Transfer Catalysis*. Weinheim: Verlag Chem., 1980, S. 54.
4. Педерсен К. Д., Френсдорф Х. К. Усп. химии, 1973, т. 42, с. 492.
5. Regen S. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, vol. 18, p. 421.
6. Barry J., Bram G., Decodts G., Loupy A., Pigeon P., Sansoulet J. *Tetrahedron*, 1983, vol. 39, p. 2669.
7. Bram G., Loupy A., Pedoussaut M. *Bull. soc. chim. France*, 1986, N 1, p. 124.
8. Clemo G. R., Fox B. W., Raper R. J. *Chem. Soc.*, 1954, p. 2693.
9. Renshaw R. R., Conn R. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, vol. 59, p. 297.
10. Abramovitch R. A., Newman jr. A. J. *J. Org. Chem.*, 1974, vol. 39, p. 2690.
11. Бейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, с. 252.
12. Wibaut J. P., Wagtendonk H. M. *Rec. Trav. Chim.*, 1941, vol. 60, p. 22.
13. Collins I., Suschitzky H. *J. Chem. Soc., C*, 1970, N 11, p. 1523.
14. Hertog H. J., den, Wibaut J. P. *Rec. Trav. Chim.*, 1932, vol. 51, p. 940.
15. Parker V. D. Pat. 3694332 (US); C. A., 1972, vol. 77, 164492.
16. Мощицкий С. Д., Залесский Г. А., Кухарь В. П. ХГС, 1976, № 7, с. 915.

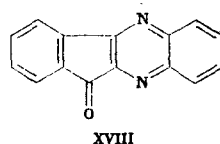
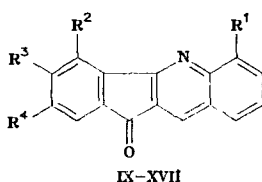
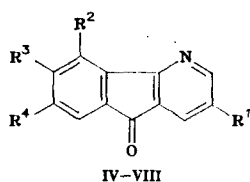
УДК 543.422.4.5'47:547.863.5'828

Б. Е. Зайцев, О. С. Ждамаров, Г. В. Шебан, В. Г. Плешаков,
Г. В. Григорьев, Н. С. Простаков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ 4-АЗАФЛУОРЕНОНОВ И 2,3-БЕНЗО-4-АЗАФЛУОРЕНОНОВ

Представлены квантовохимические характеристики и результаты сравнительного анализа инфракрасных, электронных спектров поглощения и полярографического восстановления метилсодержащих 4-азафлуоренонов (структурных аналогов алкалоида ониихина — 1-метил-4-азафлуоренона) и конденсированных бензо-4-азафлуоренонов.

Некоторые физико-химические свойства азафлуоренонов (кетоиндано-пиридинов), являющихся изоэлектронными аналогами флуоренонов, рассмотрены в работах [1], однако детальные исследования этих соединений ранее не проводились. В данном сообщении представлены результаты сравнительного изучения ИК, электронных спектров поглощения и полярографии 4-азафлуоренонов (5Н-индено[1,2-*b*]пиридинов-5) и 2,3-бензо-4-азафлуоренонов (6Н-индено[3,2-*b*]хинолинов-6) и дан их анализ с использованием рассчитанных квантовохимических характеристик молекул исследуемых соединений.



IV $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$; V $R^1=R^3=R^4=H$, $R^2=CH_3$; VI $R^1=R^2=R^3=H$, $R^4=CH_3$; VII $R^1=R^4=CH_3$, $R^2=R^3=H$; VIII $R^1=R^4=CH_3$, $R^2=H$, $R^3=NO_2$; IX $R^1=R^2=R^3=R^4=H$; X $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$; XI $R^1=R^2=R^3=H$, $R^4=CH_3$; XII $R^1=R^2=R^4=H$, $R^3=CH_3$; XIII $R^1=R^4=CH_3$, $R^2=R^3=H$; XIV $R^1=R^3=CH_3$, $R^2=R^4=H$; XV $R^1=R^2=H$, $R^3=R^4=CH_3$; XVI $R^1=R^3=H$, $R^2=R^4=CH_3$; XVII $R^1=R^2=R^4=CH_3$, $R^3=H$

ИК спектры поглощения. Известно [10], что изменение частоты $\nu_{C=O}$ и интегральной интенсивности $A_{(C=O)}$ молекул, не участвующих в водородных и донорноакцепторных связях, определяется преимущественно сопряжением и индукционным эффектом, при этом интенсивность полосы поглощения является более чувствительным параметром. Показано [10, с. 168, 327; 11], что сопряжение карбонильной группы с кратной связью и фенильными ядрами снижает $\nu_{(C=O)}$ на 25—30 cm^{-1} , а интенсивность полосы возрастает на ~30%.

Кетонная группа в азафлуоренонах и флуоренонах включена в пятичленный цикл, который конденсирован с бензольными ядрами. Плоское строение флуоренона [12] и по аналогии с ним, вероятно, и азафлуоренонов, предполагает определенную степень сопряжения групп $C=O$ с бензольными ядрами. В качестве модели несопряженной группы $C=O$ в пятичленном цикле можно принять молекулу цикlopentanона, в спектре которого значение $\nu_{(C=O)}=1750\text{ см}^{-1}$. Сопряжение экзоциклической группы $C=O$ в пятичленном цикле с бензольным кольцом, например в молекуле 2,3-бензоциклопентанона, снижает $\nu_{(C=O)}$ на ~35 cm^{-1} по сравнению с $\nu_{(C=O)}$ в цикlopentanоне (табл. 1). Кроме того, известно, что сопряжение группы $C=O$ в циклических кетонах приводит к увеличению интегральной интенсивности $A_{(C=O)}$ полосы на 0,3—0,8 практ. ед. [4, 11].

Таблица 1

Частоты ($\nu_{\text{C=O}}$) и интегральные интенсивности ($A_{\text{C=O}}$) карбонильных полос исследуемых соединений в растворе CCl_4

Соединение	Название соединения	$\nu_{\text{C=O}}, \text{см}^{-1}$	$A_{\text{C=O}} \times 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{см}^2$
I	2,3-Диметилциклопентанон-1	1750	2,5 [13]
II	2,3,4-Триметилциклопентен-2-он-1	1697	3,1 [14]
III	Флуоренон	1720	3,00
IV	2-Метил-4-азафлуоренон	1723	2,83
V	5-Метил-4-азафлуоренон	1721	3,10
VI	7-Метил-4-азафлуоренон	1721	2,92
VII	2,7-Диметил-4-азафлуоренон	1722	2,99
VIII	2,7-Диметил-6-нитро-4-азафлуоренон	1732	2,76
IX	6Н-Индено [3,2- <i>b</i>] хинолинон-6	1722	2,91
X	1-Метил-6Н-индено [3,2- <i>b</i>] хинолинон-6	1723	3,20
XI	9-Метил-6Н-индено [3,2- <i>b</i>] хинолинон-6	1721	3,01
XIV	1,9-Диметил-6Н-индено [3,2- <i>b</i>] хинолинон-6	1722	3,21
XV	8,9-Диметил-6Н-индено [3,2- <i>b</i>] хинолинон-6	1721	3,18
XVI	8,10-Диметил-6Н-индено [3,2- <i>b</i>] хинолинон-6	1721	3,26
XVII	1,8,10-Триметил-6Н-индено [3,2- <i>b</i>] хинолинон-6	1722	3,25
XVIII	6Н-Индено [3,2- <i>b</i>] хиноксалинон-6	1731	4,66

Из табл. 1 видно, что максимумы полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп $\nu_{\text{C=O}}$ 4-аза- и 2,3-бензо-4-азафлуоренонов лежат в узкой области $1720\text{--}1723 \text{ см}^{-1}$, а значения интегральных интенсивностей ($A_{\text{C=O}}$) в пределах $2,80\text{--}3,26$ практ. ед. Наличие нитрогруппы в бензольном ядре приводит к повышению значения $\nu_{\text{C=O}}$ до 1732 см^{-1} . Следовательно, измеренные значения $\nu_{\text{C=O}}$ и $A_{\text{C=O}}$ в ИК спектрах азафлуоренонов свидетельствуют, что группа C=O в этих соединениях находится в сопряжении, которое оказывает примерно такое же воздействие на колебание группы C=O , как в ненасыщенных кетонах.

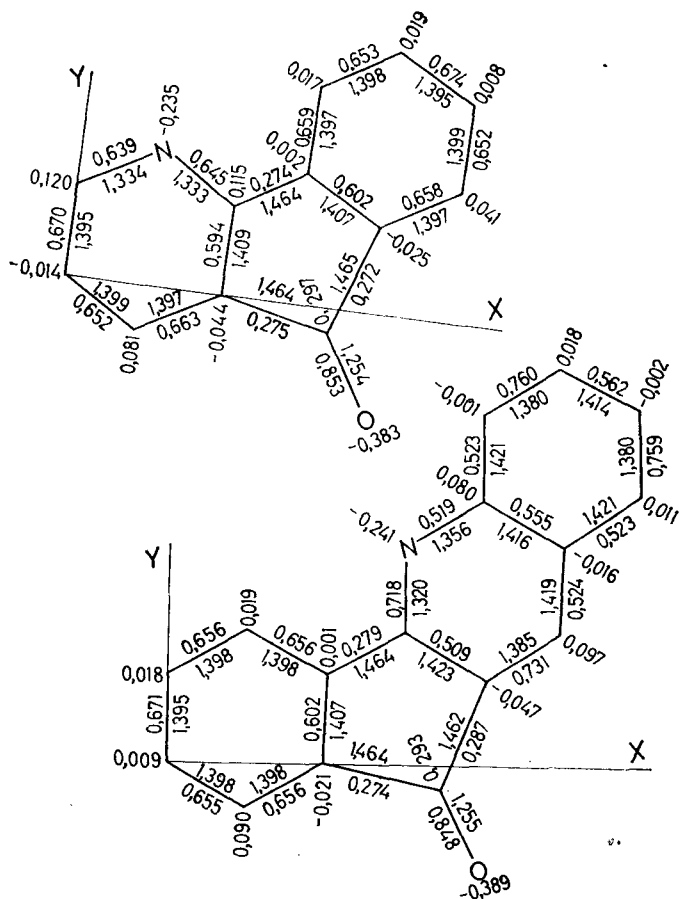
Отличительная особенность ИК спектров 4-азафлуоренонов (АФ) по сравнению со спектрами 2,3-бензо-4-азафлуоренонов (БАФ) заключается в различиях положения максимумов и интенсивностей полос валентных колебаний ароматических ядер: в спектрах АФ значения частот колебаний связей C=C и C=N на $7\text{--}21 \text{ см}^{-1}$ ниже, чем в спектрах БАФ; интенсивность же этих полос в спектрах АФ в $\sim 5\text{--}10$ раз меньше, чем в спектрах БАФ (табл. 2).

Известно [15], что резкое изменение частот и интенсивностей полос в ИК спектрах поглощения соединений, содержащих ароматические и гетероароматические ядра, обусловлено увеличением степени локализации связей $\text{C}\cdots\text{N}$ и $\text{C}\cdots\text{C}$ и снижением симметрии ядер. Это согласуется с изменением рассчитанных нами значений длин, порядков связей и π -зарядов на атомах АФ и БАФ в пиридиновом и хинолиновом фрагментах соответственно. Из молекулярных диаграмм и табл. 3 видно, что в N-ароматическом цикле АФ две связи C=N практически равноценны

Таблица 2

Частоты и интенсивности полос поглощения 4-азафлуоренонов (IV, V, VIII) и кетонинденохинолинов (IX, X, XII, XIV—XVII) в области $1612\text{--}1633 \text{ см}^{-1}$ в CCl_4

Соединение	Частота, см^{-1}	Кажущийся коэффициент экстинкции, ϵ [л/моль $\cdot$ см]	Соединение	Частота, см^{-1}	Кажущийся коэффициент экстинкции, ϵ [л/моль $\cdot$ см]	Соединение	Частота, см^{-1}	Кажущийся коэффициент экстинкции, ϵ [л/моль $\cdot$ см]
IV	1622	108	X	1631	585	XV	1631	758
V	1618	76	XII	1629	790	XVI	1630	725
VIII	1612	63	XIV	1633	734	XVII	1631	624
IX	1629	682						



($r_{\text{C}=\text{N}}$ 1,333 и 1,334 Å), а порядки связей $\text{C}\cdots\text{C}$ различаются лишь на 0,070. В то же время в молекулах БАФ длины и порядки двух связей $\text{C}=\text{N}$ различаются на $\Delta r=0,026$ Å и $\Delta p=0,199$ —0,209, а связей $\text{C}=\text{C}$ на $\Delta r=0,045$ Å и $\Delta p=0,250$ —0,266 соответственно (рисунок). Рост интенсивностей полос колебаний гетероароматических фрагментов в ИК спектрах БАФ по сравнению с ИК спектрами АФ можно также связать с перераспределением электронной плотности на атомах колеблющихся связей. Согласно расчету, сумма зарядов на фрагментах $\text{C}\cdots\text{N}\cdots\text{C}$ в АФ равна нулю, а в БАФ — 0,31 е (рисунок).

Электронные спектры поглощения. Длинноволновая полоса в области 370—390 нм относится к $^1(n\rightarrow\pi^*)$ -переходу, локализованному на карбонильной группе. В пользу этого свидетельствуют: а) отсутствие поглощения в этой области в спектре модельного соединения, не содержащего карбонильную группу; б) слабая интенсивность полосы ($\epsilon\approx 400$), вследствие запрета $^1(n\rightarrow\pi^*)$ -перехода; в) уменьшение интенсивности полосы в протонодонорной среде. В некоторых случаях слабо разрешена колебательная структура $^1(n\rightarrow\pi^*)$ -перехода, разность между колебательными компонентами равна ~ 1273 см^{-1} , что соответствует частоте валентного колебания карбонильной группы в возбужденном состоянии.

Диффузное плечо в области ~ 340 —355 нм в спектрах БАФ и его производных, согласно расчету, соответствует двум длинноволновым $^1(\pi, \pi^*)$ -переходам (табл. 4). В растворе ацетонитрила наблюдается слабо разрешенная колебательная структура этих полос с разностью частот компонентов 1560 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям ароматических связей. Наблюдаемая структура электронно-колебательных полос практически совпадает с хорошо разрешенной структурой

Электронные спектры поглощения 6Н-индено[3,2-*b*]хинолинонов (XI, XII)

Соединение	Максимум поглощения, λ , нм		Сила осциллятора (расч.), f	Угол между осями X и направлением поляризации (расч.), град.	Масса возбужденных конфигураций, %
	расч.	эксп. (в этаноле)			
IX	358	} ~ 340 350 пл (3,9) *	0,033	30	62 ($\psi_n \rightarrow \psi_m$)**; 24 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_m$)
	350		0,016	25	48 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_m$); 23 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+1}$)
	310	} 289 (5,06)	0,118	-70	60 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_m$); 24 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+2}$)
	295		0,094	84	62 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+1}$); 22 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_{m+1}$)
	286		1,590	35	38 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_{m+1}$); 27 ($\psi_n \rightarrow \psi_m$); 18 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_m$)
	249	254 (4,58)	0,678	30	24 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_m$); 15 ($\psi_{n-3} \rightarrow \psi_m$); 15 ($\psi_{n-3} \rightarrow \psi_{m+1}$)
	237	229 (4,67)	0,080	52	43 ($\psi_{n-3} \rightarrow \psi_m$); 42 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_{m+1}$)
	227	} 223 (4,67)	0,070	-76	50 ($\psi_{n-3} \rightarrow \psi_{m+1}$); 16 ($\psi_{n-4} \rightarrow \psi_m$)
	225		0,520	-15	33 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+2}$); 25 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_{m+1}$)
	210	212 (4,70)	0,633	72	37 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+3}$); 27 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_{m+2}$)
XII	367	} ~ 340 — 357 пл (3,1)	0,025	63	57 ($\psi_n \rightarrow \psi_m$); 28 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_m$)
	357		0,021	74	39 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_m$); 34 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+1}$)
	316	318 пл (4,8)	0,475	19	37 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+1}$); 24 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_m$)
	300	} 292 (5,02)	0,176	10	43 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_m$); 25 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+1}$)
	292		1,140	-77	66 ($\psi_{n-1} \rightarrow \psi_{m+1}$); 24 ($\psi_n \rightarrow \psi_m$)
	253	256 (3,98)	0,242	68	48 ($\psi_{n-3} \rightarrow \psi_m$); 10 ($\psi_n \rightarrow \psi_m$)
XII	234	} 231 (4,86)	0,173	18	50 ($\psi_{n-3} \rightarrow \psi_m$); 25 ($\psi_{n-4} \rightarrow \psi_m$)
	229		0,035	47	35 ($\psi_{n-2} \rightarrow \psi_{m+1}$); 24 ($\psi_{n-4} \rightarrow \psi_m$)
	226	} 225 (4,84)	0,060	-10	71 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+2}$); 10 ($\psi_n \rightarrow \psi_{m+2}$)
	220		0,140	34	45 ($\psi_{n-3} \rightarrow \psi_{m+1}$); 27 ($\psi_{n-4} \rightarrow \psi_{m+2}$)

* В скобках даны значения $\lg \epsilon$.** ψ_n — высшая занятая МО, ψ_m — низшая свободная МО.

длинноволновой полосы в электронном спектре кетонинденохинолина IX, что позволяет удовлетворительно анализировать $^1(\pi, \pi^*)$ -полосы БАФ. Электронный переход при 358 нм из основного состояния в 1-е возбужденное сопровождается смещением π -электронного заряда на кетонную связь ($\Delta Q_{C=O} = 0,356 - 393$ е) от ароматических колец ($\Delta Q = 0,153 - 0,183$ е) и хинолинового фрагмента ($\Delta Q = 0,183 - 0,267$ е).

Очень интенсивная полоса в экспериментальных спектрах соединений $\lambda_{\max} = 289 - 295$ нм ($\lg \epsilon \approx 5,0$), согласно расчету, обусловлена тремя электронными переходами, силы осцилляторов которых сильно различаются (табл. 4). В экспериментальных спектрах полосы этих переходов перекрываются. Переход с наибольшим рассчитанным значением силы осциллятора $f = 1,3 - 1,5$ лежит в пределах 299—285 нм и согласуется с экспериментом. Отнесение остальных полос дано в табл. 4.

Отличительной особенностью экспериментальных электронных спектров бензоазафлуоренонов по сравнению со спектрами азафлуоренонов

Таблица 4

Данные полярографического восстановления соединений X, XI, XIII в растворе ацетонитрила на фоне 0,05 М $N(C_2H_5)_4ClO_4$

Соединение	Потенциалы полуволи относительно НКЭ			Постоянные тока		
	$-E'_{1/2}$	$-E''_{1/2}$	$-E'''_{1/2}$	A_1	A_2	A_3
X	1,51	2,08	2,51	1,37	1,87	5,8
XI	1,47	2,16	2,60	1,48	3,22	5,6
XIII	1,49	2,05	2,50	1,41	2,62	5,0

является инверсия интенсивностей полос поглощения: для первого класса соединений полосы в области 280—300 нм примерно в 5 раз интенсивнее полос в области 210—260 нм, для второго класса соединений соотношение интенсивностей этих полос обратное. Эта особенность в электронных спектрах может быть использована для идентификации АФ и БАФ.

Поскольку максимумы полосы поглощения в электронных спектрах определяются разностью энергетических уровней (молекулярных орбиталей) основного и возбужденных состояний, для оценки сопряжения в молекуле необходимо знание изменения значений энергий этих орбиталей.

Полоса $^1(\pi\pi^*)$ -перехода характеризует сопряжение группы $C=O$ с фенильными ядрами. Энергия несвязывающих орбиталей n , на которых находятся неподеленные пары электронов (Pu^2) атомов кислорода карбонильных групп, мало изменяется в рядах предельных, сопряженных линейных и циклических кетонсодержащих групп. Так, согласно данным фотоэлектронных спектров значение энергии связи n -орбиталей в изопропилметилкетоне равно 9,30 эВ ($1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1}$), в циклопентаноне — 9,25, в флуореноне — 9,28, в антрахиноне — 9,10—9,25 эВ. Следовательно, среднее значение энергии n -орбитали кетонной группы в предельных и непредельных кетонах примерно постоянно ($E_n \approx 9,28 \text{ эВ} = 74813 \text{ см}^{-1}$). Учитывая это, можно проследить, используя экспериментальные значения максимумов ($\pi\pi^*$)-переходов, в электронных спектрах карбонилсодержащих соединений за изменением энергии низшей свободной π -молекулярной орбитали (ψ_m). Так, при переходе от предельных кетонов, например от циклопентанона ($\nu_{n\pi^*} = 34850 \text{ см}^{-1}$), к сопряженным кетонам значение энергии ψ_m снижается: к 1,2-циклопентенону — на 3000 см^{-1} ; к бензофенону — на 4850 см^{-1} ; к флуоренону — на 5800 см^{-1} ; к 4-азафлуоренону — на 9470 см^{-1} ; к 2,3-бензо-4-азафлуоренону — на 9600 см^{-1} . Значительный рост снижения энергии ψ_m ($\Delta E \approx 4850 \text{ см}^{-1}$) при переходе от бензофенона к АФ и БАФ свидетельствует о существенном взаимодействии π -связи группы $C=O$ с фенильными ядрами в первом возбужденном состоянии. Поскольку значение снижения энергии ψ_m для флуоренона близко к таковому для АФ и БАФ, можно считать, что указанное сопряжение в первом возбужденном состоянии в флуореноне и АФ, и БАФ примерно одинаково.

Восстановление кетоиנדенохинолинов (X, XI, XIII) на ртутном капельном электроде в апротонном растворителе — ацетонитриле на фоне 0,05 моль/л $N(C_2H_5)_4ClO_4$ происходит в несколько стадий, укладываясь в общую схему восстановления ароматических кетонов в апротонной среде (табл. 4). Первая стадия состоит в присоединении одного электрона, на что указывает значение постоянных тока A_1 , и близка к обратимой, о чем можно судить на основании зависимости наклона полярографической волны от потенциала. Электрон присоединяется к группе CO , на атоме углерода которой, по данным квантовохимических расчетов, сосредоточен максимальный положительный заряд (рисунок).

Можно ожидать, что восстановление АФ будет происходить легче, чем бензофенона, благодаря наличию конденсированных с фрагментом, несущим карбонильную группу, бензольного и хинолинового циклов, что согласуется с данными Хойтинка [17] о восстановлении конденсированных ароматических соединений и подтверждается значениями потенциалов полувольт первых волн $E'_{1/2}$ (табл. 3). Соединения АФ имеют более отрицательные значения $E'_{1/2}$ по сравнению с флуореноном, так как акцепторное влияние карбонильной группы больше, чем конденсированного хинолинового фрагмента. Влияние заместителей CH_3 в крайних конденсированных кольцах АФ не существенно, на что указывают близкие между собой значения $E'_{1/2}$ соединений (табл. 3). Дальнейшее восстановление анион-радикалов и дианионов также указывает на незначительное различие изучаемых АФ, хотя здесь уже про-

слеживается закономерность по значениям соответственно $E''_{1/2}$ и $E'''_{1/2}$: легче восстанавливается соединение V, несколько труднее — соединение IV и за ним — соединение III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Азафлуореноны (IV—VIII) и 2,3-бензо-4-азафлуореноны (IX—XV) (табл. 1) синтезированы по методикам [2, 3]. Перед записью спектров вещества очищали хроматографически. Спектры записывали на спектрометре UR-20. Погрешность определения максимумов полос поглощения равнялась ± 2 см⁻¹, интегральных интенсивностей — $\pm 10\%$. Интенсивность полос определяли по формуле [4]:

$$A = \pi/2 \Delta\nu_{1/2}^{\alpha} \ln(T_0/T) v_{\max}/c \cdot l,$$

где $\Delta\nu_{1/2}^{\alpha}$ — полуширина полосы, см⁻¹; c — концентрация, моль/л; l — толщина слоя, см. Значения A даны по 4—5 опытным измерениям в практических единицах [10^4 л/(моль·см²)].

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Specord UV-vis в стандартных условиях в кварцевых кюветках с толщиной слоя 1 см. Полярографические измерения проводились на электронном самопишущем полярографе ОН-102 (Radelkis, ВНР) при температуре $25 \pm 0,1$ °C с использованием ртутного дна в качестве анода, на ртутном капаящем катоде с характеристиками капилляра: $m = 2,692$ мг/с; $\tau = 3,46$ с (для разомкнутой цепи). Потенциалы контролировали с помощью высокоомного потенциометра Р307. Использованный в качестве растворителя ацетонитрил был очищен по методике [5]; $N(C_2H_5)_4ClO_4$, использованный в качестве фона, был приготовлен из $N(C_2H_5)_4I$ и $Mg(ClO_4)_2$ и очищен по методике [6]. Квантовохимические расчеты выполнены по методу Паризера—Парра—Попла [7, 8] с использованием программы [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халляк Ж. Х., Зволинский В. П., Нижегородов Н. И., Устенко А. А., Плешаков В. Г., Простаков Н. С. Рукопись деп. в ВИНТИ, деп. № 4039—79, 1979.
2. Простаков Н. С., Плешаков В. Г., Сейтеметов Т. С., Фесенко Д. А., Л. Олубажо Онасанья. ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1484.
3. Простаков Н. С., Плешаков В. Г., Мд. Зайнул Абедин, Кордова И. Р., Захаров В. Ф., Зволинский В. П. ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 640.
4. Ramsay D. A. J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 72, 80.
5. Thomas A. B., Rochow E. G. J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 1843.
6. Kolthoff I. M., Coetzee J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 870.
7. Parieser R., Parr R. G. J. Chem. Phys., 1953, vol. 21, p. 466, 767.
8. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, с. 590.
9. Казан Г. И., Кособуцкий В. А., Беляков В. К., Тараканов О. Г. ХГС, 1972, № 6, с. 794.
10. Смит А. Прикладная ИК спектрометрия. М.: Мир, 1982.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, с. 590.
12. Luss H. R., Smith D. L. Acta Cryst., 1972, vol. 28, p. 884.
13. Cetina R., Mateos I. L. J. Org. Chem., 1960, vol. 28, p. 704.
14. Зайцев Б. Е., Шейнкер Ю. Н. Изв. АН СССР. ОХН, 1962, № 11, с. 2070.
15. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А. Р. Катрицкого. М.; Л.: Химия, 1966.
16. Хельмер Б. Ю., Шуваев А. Г., Шелепин О. Е., Мазалов Л. Н. Рентгеновские и фотоэлектронные спектры кислородсодержащих соединений. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1983, с. 144.
17. Hoytink G. I. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. N. Y.: Intersci., 1970, vol. 7, p. 221.
18. Wawzonek S., Gunderson A. J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, p. 537.
19. Kuder I. E., Pochan J. M., Turner S. R., Hinman D. L. F. J. Electrochem. Soc., 1978, vol. 125, p. 1750.

УДК 543.422.4:547.853.7

В. И. Березин, В. В. Березин

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ 5-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ

На основе расчета и анализа экспериментальных данных определены частотные интервалы локализации полос характеристических и нехарактеристических колебаний 5-замещенных пириимидинов. Дана теоретическая интерпретация полос по форме колебаний и установлены группы характеристических и нехарактеристических колебаний ароматического остова 5-монозамещенных пириимидинов. Для нехарактеристических колебаний выделены группы заместителей с различной областью локализации частот ароматического остова.

Данная работа продолжает исследование характеристичности колебаний азотистых гетероциклов, начатое в работе [1]. В оценке характеристичности колебаний 5-монозамещенных пириимидинов использованы те же критерии и методы, что и для 2-монозамещенных пириимидинов [2]. В отличие от последних экспериментальные данные по спектрам 5-монозамещенных пириимидинов весьма малочисленны, практически нет и отнесения фундаментальных частот.

В основу отнесения положен теоретический расчет частот и форм колебаний для этих веществ, содержащих заместители NH_2 , CH_3 , CN , Cl , Br , NO_2 . На основе подобных расчетов были составлены отнесения фундаментальных частот одиннадцати 5-монозамещенных пириимидинов.

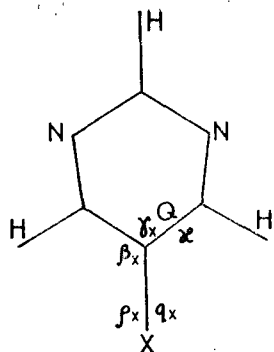
Таблица 1

Частоты полос 5-монозамещенных пириимидинов и их интерпретация

Тип сим-мет-рии	Колебание	Пиримидин		5-Замещенные пириимидины*			
		ν , см^{-1}	форма колебания	$\nu_{\text{ср}} \pm \Delta\nu$, см^{-1}	форма колебания	$(\nu_{d_0} - \nu_{\text{ср}})/\nu_{d_0}$, %	$\Delta\nu/\nu_{\text{ср}}$, %
A_1	20a	3074	q	1211 ± 88	q_x, γ, β, Q	60,61	7,27
	8a	1564	β, Q, γ	1566 ± 16	γ, Q, β, q_x	0,13	1,02
	19a	1397	β, γ, Q	1417 ± 16	β, γ, Q	1,43	1,13
	9a	1139	β, Q, γ	1027 ± 21	γ, Q, β	9,83	2,04
	12	1065	γ, β	1086 ± 33	γ, Q	1,97	3,04
	1	991	Q, β, γ	795 ± 62	γ, q_x, Q	19,78	7,80
	6a	678	γ, β	446 ± 122	γ, q_x	34,22	27,35
					Q, γ, β	0,06	1,78
B_1	8b	1568	β, Q, γ	1569 ± 28	Q, β, γ	0,82	2,34
	19b	1466	β	1454 ± 34	β, Q	0,93	2,31
	14	1284	β	1296 ± 30	β_x	73,71	21,43
	3	1225	β, Q	322 ± 69	Q, β, γ	0,95	1,97
	15	1159	β, Q	1170 ± 23	Q, β, γ	1,59	3,31
	18b	1071	β, Q, γ	1088 ± 36	γ	0,32	1,76
	6b	623	γ, β	625 ± 11			
					ρ	2,04	3,85
B_2	5	980	ρ, κ	960 ± 37	ρ, κ	1,48	9,48
	11	811	ρ	823 ± 78	κ	0,55	2,09
	10b	721	κ, ρ	717 ± 15	κ, ρ	67,09	12,45
	4	708	ρ, κ	233 ± 29	κ, ρ	15,41	16,88
	16b	344	κ	397 ± 67			
A_2	17a	980**	ρ	970 ± 3	ρ	1,02	0,31
	16a	398	κ	400 ± 10	κ	0,50	2,50

* Взято из работ [3, 6—9].

** Частота, повторенная дважды.



По этим данным определены интервалы изменений частот колебаний для каждой из полос, вычислены средние значения частот и отклонения от них в ряду 5-монозамещенных пиримидинов (табл. 1). Форма колебаний дана в естественных координатах (см. рисунок), на которых преимущественно локализовано колебание. На основании приведенных данных определены характеристические и нехарактеристические колебания пиримидинового остова при 5-монозамещении, которые представлены соответственно в табл. 2 и 3.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ

К характеристическим колебаниям (табл. 2) относятся десять плоских колебаний — *8a*, *19a*, *9a*, *12*, *8b*, *19b*, *14*, *15*, *18b*, *6b*, и четыре неплоских — *5*, *10b*, *17a*, *16a*. Из них *8a*, *19a*, *8b*, *14*, *15*, *18b*, *6b*, *5*, *10b*, *17a*, *16a* оказываются практически нечувствительными к замещению. По форме и частоте они локализованы так же, как в незамещенном пиримидине. Колебание *19b*, являясь в незамещенном пиримидине деформационным колебанием связи C—H, при 5-монозамещении приобретает черты группового деформационно-валентного колебания остова, почти

Таблица 2

Характеристические колебания ароматического остова 5-монозамещенных пиримидинов

Тип симметрии	Колебание	Пиримидин			5-Замещенные пиримидины		
		ν , см ⁻¹	интенсивность*		$\nu_{cp} \pm \Delta\nu$, см ⁻¹	интенсивность*	
			ИК	КР		ИК	КР
A ₁	<i>8a</i>	1564	—	п., о. с.	1566 ± 16	с., о. с.	п., сл., ср
	<i>19a</i>	1397	о. с.	п., о. сл.	1417 ± 16	о. с.	п., сл.
	<i>9a</i>	1139	ср.	п., с.	1027 ± 21	пер.	сл.
	<i>12</i>	1065	сл.	п., о. с.	1086 ± 33	пер.	с., о. с.
B ₁	<i>8b</i>	1568	о. с.	дп., крыло	1569 ± 28	с., о. с.	—
	<i>19b</i>	1466	с.	дп., сл.	1454 ± 34	ср., с.	п., о. сл.
	<i>14</i>	1284	сл.	—	1296 ± 30	сл.	—
	<i>15</i>	1159	с.	Крыло	1170 ± 23	ср., с.	о. сл.
	<i>18b</i>	1071	с.	—	1088 ± 36	сл.	—
	<i>6b</i>	623	с.	дп., ср.	625 ± 11	с.	о. сл.
B ₂	<i>5</i>	980	Крыло	Крыло	960 ± 37	сл., ср.	—
	<i>10b</i>	721	с.	дп., сл.	717 ± 15	с.	—
A ₂	<i>17a</i>	980	Крыло	Крыло	970 ± 3	сл., ср.	—
	<i>16a</i>	398	—	дп., ср.	400 ± 10	—	о. сл.

* Условные обозначения: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая, п. — поляризованная, дп. — деполаризованная, пер. — переменной интенсивности.

**Нехарактеристические колебания ароматического остова
5-монозамещенных пиримидинов $C_4H_3N_2X^*$**

Таблица 3

Тип симметрии	Колебания	Пиримидин			5-Замещенные пиримидины			
		$\nu, \text{см}^{-1}$	интенсивность		$\nu_{\text{ср}} \pm \Delta\nu, \text{см}^{-1}$	интенсивность		соединение
			ИК	КР		ИК	КР	
A_1	20a	3074	Крыло	п., крыло	1257 ± 41 1141 ± 18	ср., с. пер.	о. сл. о. сл.	I—VI VII—XI
	1	991	ср.	п., о. с.	829 ± 28 764 ± 14 730 ± 4	сл. сл., ср. сл.	сл., с. сл.	I, II, IV, V III, VI—VIII, X IX, XI
	6a	678	ср.	с.	535 ± 35 450 ± 39 313	пер. пер. о. сл.	о. сл. сл. с.	I—VI, IX VII, VIII, X XI
B_1	3	1225	с.	дп., сл.	353 ± 37 269 ± 16	пер. сл.	пер. о. сл.	I, IV, VI, VII, X VIII, XI
B_2	11	811	о. с.	дп., о. сл.	880 ± 20	пер.	—	I—V, VII—IX, XI
					752 ± 7	ср., с.		VI, X
	16b	344	с.	дп., сл.	461 ± 2	сл.	—	I—III, IV, VII, VIII
					416 ± 22 351 ± 20	сл. ср.		VI, IX, XI V, X
	4	708	ср.	дп., сл.	260 ± 2 211 ± 7 160**	—	о. сл. о. сл.	VI, X I, IV, VIII XI

* I $X=NH_2$, II $X=OCH_3$, III $X=N(CH_3)_2$, IV $X=CH_3$, V $X=CN$, VI $X=C_6H_5$, VII $X=SCH_3$, VIII $X=Cl$, IX $X=NO_2$, X $X=OSCH_3$, XI $X=Br$.

** Вычислено.

не меняясь по частоте. Колебание 9a, сохраняясь по форме, уменьшается по частоте при замещении, но в ряду 5-замещенных соединений частоты этого колебания остаются практически постоянными, что позволяет считать его характеристическим.

Также характеристическими являются и три валентных колебания связей C—N пиримидинового остова, не включенные в табл. 1 и 2. Частоты этих колебаний лежат в области $3000\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$ и не меняются при 5-монозамещении.

Экспериментальных данных по интенсивностям 5-монозамещенных пиримидинов недостаточно, поэтому можно дать лишь приблизительную качественную оценку интенсивностей в ИК спектрах и спектрах КР, совпадающую с приведенной в работах [4, 5].

НЕХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ

К ним относятся четыре плоских колебания — 20a, 1, 6a, 3, и три неплоских — 11, 4, 16b (табл. 3). Данные колебания локализованы на группе атомов, прилежащих к связи C—X, и формы этих колебаний локализованы преимущественно на координатах заместителя. Выделим колебание 20a, являющееся в незамещенном пиримидине валентным колебанием связи C—N. Как и аналогичное ему колебание 13 в 2-монозамещенном пиримидине [1], при 5-замещении оно становится групповым деформационно-валентным колебанием.

В табл. 3 приведены соединения (см. последнюю графу), для которых области локализации частот нехарактеристических колебаний не перекрываются в пределах одного типа колебаний. Именно по этим областям можно различать группы молекулярных соединений по колебательным спектрам. Различие в пределах одной группы можно уста-

новить по нехарактеристическим частотам нескольких типов колебаний. Состав групп при переходе от одного нехарактеристического колебания к другому меняется, но при этом нижняя граница частоты для каждого нехарактеристического колебания определяется, как правило, заместителем большой массы. Колебания 6a и 16b, относящиеся к 5-бромпиридину, выделены в самостоятельную группу.

Представляет интерес сравнение характеристичности колебаний 2- и 5-монозамещенных пиримидинов. Колебания 8a, 19a, 12, 8b, 19b, 14, 15, 6b, 5, 17a, 16a всегда являются характеристическими, независимо от типа замещения. Локализация этих колебаний по форме и частоте практически одинакова за исключением локализации колебания 15. Для него средние значения частот локализации полосы при 2- и 5-монозамещении различаются почти на 80 см^{-1} , главным образом, за счет снижения его частоты при 2-монозамещении. Характеристичность этого колебания для 2-монозамещения обсуждалась в работе [2].

Колебания 6a, 11, 16b всегда нехарактеристичны при 2- и 5-монозамещении. Частотные интервалы их локализации меняются в широких пределах, а по форме они, как правило, связаны с координатой заместителя.

Колебания 20a, 13, 9a, 1, 3, 18b, 10b, 4 проявляют переменную характеристичность. Например, колебания 20a, 1, 3 и 4 характеристичны при 2-монозамещении [2] и нехарактеристичны при 5-замещении, колебания 13, 9a, 18b и 10b, нехарактеристичны при 2-замещении, становятся характеристичными в 5-монопиримидинах. Именно благодаря этим колебаниям можно отличить спектры 2- и 5-монопиримидинов друг от друга. Однако наиболее характерным признаком спектров 5-монопиримидинов является отсутствие в них интенсивной полосы $\sim 980\text{ см}^{-1}$ в спектрах КР, на что было справедливо указано в работе [4]. Другим отличием спектров 5-монопиримидинов от 2-замещенных является появление интенсивной полосы при 1170 см^{-1} в ИК спектрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин В. И., Элькин М. Д. ХГС, 1978, № 4, с. 501.
2. Березин В. И., Березин В. В. ХГС, 1984, № 1, с. 121.
3. Kartha S. B. Spectrochim. Acta, 1982, vol. 38A, p. 859.
4. Коробейничева И. К., Шкурко О. П. ХГС, 1975, № 10, с. 1399.
5. Шкурко О. П., Коробейничева И. К. ЖПС, 1975, т. 23, с. 860.
6. Lafaix A. J., Lebas J. M. Spectrochim. Acta, 1970, vol. 26A, p. 1243.
7. Shashidhar M. A., Rao K. S. Indian J. Phys., 1975, vol. 49, p. 128.
8. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Под ред. А. В. Коптюга. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1975, вып. 8.
9. Milani-nejad F., Stidham H. D. Spectrochim. Acta, 1975, vol. 31A, p. 1433.

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

Поступило 12 XI 1986
После переработки 17 IV 1987

УДК 547.855.07'853.7.04

В. П. Мамаев¹, М. А. Михалева, А. И. Шадрина

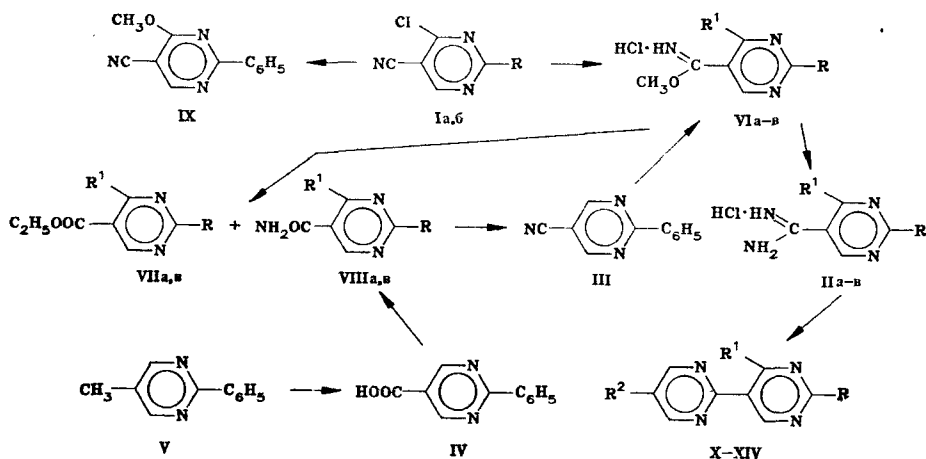
СИНТЕЗ 2,5'-БИПИРИМИДИНОВ ИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ЦИАНОПИРИМИДИНОВ

Из замещенных 5-цианопиримидинов по методу Пиннера получены 5-амидиопиримидины, конденсацией которых с производными акролеина синтезированы соединения, содержащие 2,5'-бипиримидиновый фрагмент.

Изучение биазинов, из которых наибольший интерес представляет 2,2'-бипиримидин [1], связано, в основном, с их комплексообразующими свойствами [2]. Из изомерных бипиримидинов более исследованы 2,2'-бипиримидины (конформации [3], комплексы [4]) и замещенные 4,5'-бипиримидины как аналоги флеомицина [5] и димеры, образующиеся при облучении ДНК [6, 7]. В работах [8, 9] рассмотрены свойства всех ранее синтезированных изомерных бипиримидинов, кроме неописанной системы 2,5'-бипиримидина. Лишь в 1986 году опубликованы японские заявки [10, 11], в которых описано использование 2',5-замещенных 2,5'-бипиримидинов в жидкокристаллических композициях.

Продолжая исследования по синтезу и изучению свойств производных пиримидина [12], мы независимо получили ряд производных 2,5'-бипиримидина. Их синтез может быть осуществлен в соответствии с общими принципами построения пиримидинового кольца как из 2-, так и из 5-замещенных пиримидинов. Нами в качестве исходных соединений взяты 5-цианопиримидины I [13], которые превращены в амидины II, используемые в дальнейшем для построения пиримидинового кольца.

Описан только один пример получения 5-амидиопиримидина из незамещенного 5-цианопиримидина по методу Пиннера [14], в котором необычным было малое время взаимодействия цианопиримидина со спиртом (15 мин, ср. для бензонитрилов — 24 ч [15]) и неполное превращение иминоэфира в амидин при взаимодействии с аммиаком.



I, II, VI—VIII, X—XII а, в R=C₆H₅; I, II, VI, XI б R=SCH₃; II, VI, X, XI а, б R¹=OCH₃; VII, VIII а R¹=OC₂H₅; II, VI—VIII, XI, XII в R¹=H; Xа R²=H; XIа—в, XIII, XIV R²=C₆H₅; XIIв R²=C₆H₁₁; XIII R=R¹=OH; XIV R=R¹=Cl

Восстановительное дегалогенирование соединения Ia в условиях [16, 17] приводило к трудноразделимой смеси его с пиридином III, поэтому последний получен из кислоты IV, синтезированной окислением метилпиридина V. Интересно отметить, что в описанных в литературе примерах окисления алкилпиридинов [18, 19] 5-алкильная группа обычно не затрагивается.

При синтезе иминоэфиров VI из нитрилов I, III образуется смесь продуктов, обусловленная дальнейшими превращениями иминоэфиров VI, видимо легко протекающими не только при наличии о-заместителя (ср. [20]), но и в отсутствие его. В смеси присутствовали эфир и амид соответствующей кислоты (VII, VIII), которые становились преобладающими продуктами реакции при увеличении ее продолжительности. При попытке получить иминоэфир VIa из цианопиридина Ia при действии $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ выделено только 4-метоксипроизводное IX.

Используя метод Пиннера, мы получили из цианопиридинов I, III соответствующие иминоэфиры VI, которые действием NH_4Cl на их основания переводили в амидины II. Конденсацией последних с производными акролеина синтезированы трех- и четырехкольчатые системы с фрагментом 2,5'-бипиридина (X—XII). На примере соединения XIб — превращением его в диоксипиридин XIII и затем в дихлорпиридин XIV — показан удобный путь, открывающий возможность получения различных производных этой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr, спектры ПМР — на спектрометре Varian A56/60A в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. Молекулярные массы определены на масс-спектрометре высокого разрешения Finnigan MAT-8200.

Гидрохлорид 5-амидино-4-метокси-2-метилтиопиридина (IIб). Раствор 4,7 г (25 ммоль) нитрила Iб в 12 мл абсолютного метанола и 7 мл сухого диоксиана насыщают HCl 45 мин и выдерживают 3 ч при 20°C. Охлаждают льдом до 0—5°C, осадок отфильтровывают и промывают сухим эфиром (5×20 мл). Получают 4,5 г гидрохлорида иминоэфира VIб, $T_{\text{пл}}$ 300—302°C. ИК спектр: 1630, 1680 см^{-1} . К смеси 50 мл хлороформа и 15 мл 10% раствора NaOH прибавляют при перемешивании порциями по ~0,5 г осадок VIб. Через 20 мин хлороформный слой отделяют, промывают водой (3×20 мл), сушат MgSO_4 и упаривают. К маслообразному остатку основания иминоэфира прибавляют 15 мл метанола и 0,7 г NH_4Cl . Смесь кипятят 2 ч, фильтруют и метанол упаривают. Остаток растирают с 20 мл сухого эфира и получают 1,4 г (24%) гидрохлорида IIб. $T_{\text{пл}}$ 230—240°C. ИК спектр: 1675 см^{-1} . Найдено: M^+ 198,0577. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено: M 198,0575.

Гидрохлорид 5-амидино-2-фенилпиридина (IIв). Раствор 5,8 г (32 ммоль) нитрила III в 40 мл сухого диоксиана и 15 мл абсолютного спирта охлаждают до 0—5°C и пропускают сухой HCl в течение 1 ч. Оставляют стоять 2—3 ч при 20°C и растворители отгоняют. К остатку прибавляют 50 мл сухого эфира, растирают, осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром (3×20 мл) и получают 7 г (83%) гидрохлорида иминоэфира VIв. $T_{\text{пл}}$ 260—262°C. ИК спектр: 1650 см^{-1} (уш.). Найдено: C 59,7; H 5,0%. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$. Вычислено: C 59,2; H 5,3%. К перемешиваемой смеси 20 мл 10% раствора NaOH и 200 мл хлороформа порциями прибавляют 21,5 г иминоэфира VIв, перемешивают 30 мин, хлороформный слой отделяют, промывают водой (3×20 мл), сушат MgSO_4 и упаривают. К остатку прибавляют 5 мл воды, 70 мл спирта и 5 г NH_4Cl . Кипятят смесь 1 ч и отгоняют спирт на 2/3 объема. Осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром (3×30 мл) и получают 10,6 г (53%) гидрохлорида амидина IIв. $T_{\text{пл}} > 350^\circ\text{C}$. ИК спектр: 1420, 1590, 1690, 3370 см^{-1} . Найдено: C 56,5; H 4,8; N 23,9%; M^+ 198. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$. Вычислено: C 56,3; H 4,7; N 23,9%; $M_{\text{основания}}$ 198.

5-Циано-2-фенилпиридин (III). Смесь 7,7 г (39 ммоль) амида VIIв и 60 мл POCl_3 кипятят 4 ч. Избыток POCl_3 отгоняют в вакууме водоструйного насоса и остаток выливают небольшими порциями на 800 г льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой (5×30 мл) и спиртом (2×30 мл). Выход 6,5 г (92%). $T_{\text{пл}}$ 193—196°.

R_f 0,7 (Silufol UV-254, беизол). ИК спектр: 2225 см^{-1} (CN). Найдено: С 72,9; Н 3,9; N 23,2%. $C_{11}H_7N_3$. Вычислено: С 72,9; Н 3,9; N 23,2%.

2-Фенилпиримидин-5-карбоновая кислота (IV). К нагретому до 100°C раствору 15 г (88 ммоль) метилпиримидина V [21] в 1,5 л воды порциями в течение 5 ч прибавляют при интенсивном перемешивании 45 г $KMnO_4$. Затем еще перемешивают 5 ч при 100°C . Охлаждают до 20°C , осадок MnO_2 и непрореагировавшего пиримидина V отфильтровывают, промывают горячей водой (2×50 мл) и 50 мл теплого хлороформа. Водные растворы объединяют, экстрагируют хлороформом (2×75 мл). Из объединенных хлороформных растворов отгоняют хлороформ и получают 7 г исходного пиримидина V. Водные фильтраты подкисляют 20% HCl до pH 3—4 и отфильтровывают кислоту IV. Выход 5 г (54%). $T_{пл}$ 273°C (из спирта). ИК спектр: 1690 см^{-1} . Найдено: M^+ 200,0576. $C_{11}H_8N_2O_2$. Вычислено: M 200,0586.

5-Этоксикарбонил-2-фенилпиримидин (VIIв). А. Смесь 0,5 г (0,25 ммоль) кислоты IV, 8 мл спирта и 1 мл конц. HCl кипятят 4 ч, охлаждают до 20°C и осадок отфильтровывают. $T_{пл}$ $79\text{—}82^\circ\text{C}$. Его очищают на колонке с силикагелем (элюент — бензол— $CHCl_3$, 1:1) и получают 0,25 г (44%) эфира VIIв. $T_{пл}$ $93\text{—}95^\circ\text{C}$. ИК спектр: 1720 см^{-1} . Найдено: С 68,4; Н 5,3; N 12,2%; M^+ 228. $C_{13}H_{12}N_2O_2$. Вычислено: С 68,4; Н 5,3; N 12,3%; M 228.

Б. В суспензии 3,7 г (20 ммоль) нитрила III в 60 мл спирта, при перемешивании и охлаждении до 5°C пропускают HCl (12 г по привесу) в течение 4 ч. Затем прибавляют 20 мл абсолютного бензола, перемешивают смесь при комнатной температуре 4 сут и отфильтровывают непрореагировавший нитрил III (1,75 г). Фильтрат упаривают на ротаторном испарителе, остаток растирают с 10 мл сухого эфира и получают 1,99 г (81% на вступивший в реакцию нитрил) эфира VIIв. $T_{пл}$ $80\text{—}83^\circ\text{C}$. ИК спектры образцов, полученных способами А и Б, идентичны.

Взаимодействие нитрила Ia со спиртом и HCl . В охлажденную льдом суспензию 4,3 г (20 ммоль) нитрила Ia в 80 мл абсолютного спирта пропускают HCl в течение 4 ч и полученный раствор оставляют на ночь в холодильнике. Спирт отгоняют и к сухому остатку [6,3 г, ИК спектр: 1700 (ушир.), 1730 см^{-1}] прибавляют 70 мл спирта, насыщенного аммиаком. Смесь перемешивают 5 ч при 20°C , осадок отфильтровывают, промывают спиртом (2×30 мл) и эфиром (2×30 мл). Получают 1,93 г **5-карбамоил-4-этоксид-2-фенилпиримидина (VIIа)**. Фильтраты упаривают, остаток промывают эфиром (4×25 мл) и получают еще 1 г амида VIIа. Общий выход 2,93 г (60%). $T_{пл}$ $194\text{—}197^\circ\text{C}$. ИК спектр: $1690, 3300, 3350, 3475\text{ см}^{-1}$. Найдено: N 17,0%; M^+ 243. $C_{13}H_{13}N_3O_2$. Вычислено: N 17,2%; M 243. Эфирные растворы упаривают и остаток пропускают через колонку с силикагелем (элюент — $CHCl_3$). Получают 0,74 г **5-этоксикарбонил-4-этоксид-2-фенилпиримидина (VIIа)**. $T_{пл}$ $50\text{—}52^\circ\text{C}$. ИК спектр: 1730 см^{-1} . M^+ 272. По данным [22], $T_{пл}$ $58\text{—}59^\circ\text{C}$.

5-Карбамоил-2-фенилпиримидин (VIIIв). Смесь 10 г (50 ммоль) кислоты IV, 50 мл сухого бензола и 30 мл хлористого тионила кипятят 3 ч. Охлаждают до 20°C , осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром (2×20 мл) и получают 10 г хлорангидрида кислоты IV. $T_{пл}$ $180\text{—}182^\circ\text{C}$. Его вносят порциями при перемешивании в 30 мл конц. NH_4OH и перемешивают еще 2 ч. Осадок амида VIIIв отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, затем 30 мл спирта и 20 мл эфира. Выход 7,7 г (85%). $T_{пл}$ $260\text{—}263^\circ\text{C}$. ИК спектр: $1690, 3160, 3340\text{ см}^{-1}$. Найдено: С 66,2; Н 4,6; N 21,2%. $C_{11}H_9N_3O$. Вычислено: С 66,4; Н 4,5; N 21,1%.

4-Метокси-5-циано-2-фенилпиримидин (IX). Смесь 0,52 г (2,32 ммоль) пиримидина Ia, 0,14 г (2,5 ммоль) метилата натрия и 10 мл метанола кипятят 4 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой (2×5 мл), метанолом (2×5 мл) и получают 0,31 г (63%) метоксипроизводного IX. $T_{пл}$ $137\text{—}139^\circ\text{C}$ (из метанола). ИК спектр: 2230 см^{-1} . Найдено: С 67,6; Н 4,2; N 19,8%; M^+ 211. $C_{12}H_9N_3O$. Вычислено: С 68,2; Н 4,3; N 19,9%; M 211.

4'-Метокси-2'-фенил-2,5'-бипиримидин (Ха). Смесь 4 г (18,5 ммоль) нитрила Ia, 20 мл сухого диоксиана и 5 мл абсолютного метанола насыщают HCl при охлаждении льдом 30 мин. Выдерживают 1 ч 30 мин при 20°C , осадок иминоэфира VIa отфильтровывают, промывают сухим эфиром (2×50 мл). $T_{пл}$ $190\text{—}200^\circ\text{C}$. Затем действием 10% $NaOH$ аналогично процессу выделения основания из соли VIб получают основание иминоэфира VIa и 2,5 г основания кипятят с 0,9 г NH_4Cl в 30 мл спирта 2 ч 30 мин. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 20 мл сухого эфира и отфильтровывают амидин IIa. Выход 2,1 г (78%), $T_{пл}$ $275\text{—}280^\circ\text{C}$. ИК спектр: 1680 см^{-1} . Смесь 1,2 г

(5 ммоль) амидина IIa, 1 мл (10 ммоль) 3-этоксикаролеина, 0,27 г (5 ммоль) NaOCH_3 в 10 мл абсолютного спирта кипятят 2 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 5 мл воды, спиртом (2×2 мл) и получают 0,1 г (7%) бипиримидина Ха. $T_{\text{пл}}$ 228—231 °C (из смеси спирт—диоксан). Найдено: С 67,4; Н 4,4; N 21,1%. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено: С 68,2; Н 4,6; N 21,2%.

4'-Метокси-2',5'-дифенил-2,5'-бипиримидин (XIa). К смеси 1 г (3,8 ммоль) амидина IIa и 0,54 г NaOCH_3 в 25 мл абсолютного метанола прибавляют 1,6 г (5,3 ммоль) перхлората 1,3-бис(диметиламино)-2-фенилпропеина (XV) [23], кипятят 2 ч, охлаждают до 20 °C, осадок отфильтровывают и промывают водой (2×30 мл), 10 мл спирта и эфиром (2×10 мл). Выход 1,05 г (81%), $T_{\text{пл}}$ 210—212 °C. Спектр ПМР: 4,24 (3H, с, CH_3); 7,30—7,67 (8H, м, Н аром.); 8,46—8,70 (2H, м, о-Н' аром.); 9,12 (2H, с, 4,6-Н пиримидина); 9,35 м. д. (1H, с, 4'-Н пиримидина). Найдено: С 73,7; Н 4,8; N 16,1%. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено: С 74,1; Н 4,7; N 16,5%.

4'-Метокси-2'-метилтио-5-фенил-2,5'-бипиримидин (XIb). Смесь 3,85 г (16,4 ммоль) амидина IIb, 5,75 г (16,4 ммоль) соли XV и 0,75 г (32,8 ммоль) CH_3ONa в 25 мл абсолютного метанола кипятят 3 ч, охлаждают до 20 °C и осадок отфильтровывают, промывая его водой (2×20 мл) и 10 мл спирта. Выход 2,75 г (50%). $T_{\text{пл}}$ 140—141,5 °C (из смеси спирт—диоксан). Спектр ПМР: 2,62 (3H, с, SCH_3); 4,13 (3H, с, OCH_3); 7,35—7,70 (5H, м, Н аром.); 9,10 м. д. (3H, с, 4,4',6-Н пиримидина). Найдено: С 61,7; Н 4,5; N 17,9%. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено: С 61,9; Н 4,5; N 18,1%.

2',5'-Дифенил-2,5'-бипиримидин (XIв). Смесь 0,92 г (4 ммоль) амидина IIв, 1,6 г (5 ммоль) соли XV и 0,54 г (10 ммоль) CH_3ONa в 25 мл метанола кипятят 1 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают метанолом (2×30 мл) и получают 1 г (80%) пиримидина XIв. $T_{\text{пл}}$ 292—293 °C (из диметилацетамида). Найдено: С 77,2; Н 4,4; N 18,2%. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$. Вычислено: С 77,4; Н 4,5; N 18,1%.

5-Амил-2'-фенил-2,5'-бипиримидин (XIв). Смесь 1,2 г (5 ммоль) амидина IIв, 1,69 г (10 ммоль) 2-амил-3-диметиламиноакролеина и 0,4 г (10 ммоль) NaOH в 10 мл метанола кипятят 2 ч. Охлаждают до 20 °C, осадок отфильтровывают и хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент — смесь CHCl_3 с этилацетатом, 10:2). Получают 0,5 г (31%) пиримидина XIв, $T_{\text{пл}}$ 165—170 °C (из спирта). Найдено: С 75,1; Н 6,8; N 18,6%. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Вычислено: С 75,0; Н 6,6; N 18,4%.

2',4'-Диокси-5-фенил-2,5'-бипиримидин (XIII). Смесь 1,7 г (5,5 ммоль) пиримидина XIб и 25 мл конц. HCl кипятят 3 ч. Охлаждают до 20 °C, осадок отфильтровывают, промывают водой (4×20 мл) и получают 1,4 г (95%) пиримидина XIII. $T_{\text{пл}} > 360$ °C. Найдено: M^+ 266,0801. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено: M 266,0804.

2',4'-Дихлор-5-фенил-2,5'-бипиримидин (XIV). Смесь 1,4 г (5,3 ммоль) пиримидина XIII, 20 мл POCl_3 и 2 мл диметиланилина кипятят 5 ч. Избыток POCl_3 отгоняют в вакууме водоструйного насоса и остаток выливают на лед. Осадок отфильтровывают и очищают хроматографически на силикагеле, элюируя хлороформом. Получают 1,3 г (81%) пиримидина XIV, $T_{\text{пл}}$ 170 °C (из спирта). Найдено: С 55,6; Н 2,6; Cl 23,5; N 18,3%. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4$. Вычислено: С 55,4; Н 2,6; Cl 23,4; N 18,5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Summers L. A. In: *Advances in Heterocyclic Chemistry* / Ed. A. R. Katritzky. Orlando; San Diego; New York; Toronto; Montreal; Sydney; London: Acad. Press, 1984, vol. 35, p. 282.
2. Ernst S., Kaim W. *Angew. Chem.*, 1985, vol. 97, p. 431.
3. Lelj F., Russo N., Chidichimo G. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, vol. 69, p. 530.
4. Sutcliffe V. F., Young G. B. *Polyhedron*, 1984, vol. 3, p. 87.
5. Brown D. J., Cowden W. B., Sirekowski L. *Austral. J. Chem.*, 1981, vol. 34, p. 1353.
6. Chan G. L., Doetsch P. W., Haseltine W. A. *Biochemistry*, 1985, vol. 24, p. 5723.
7. Franklin W. A., Haseltine W. A. *Mutat. Res.*, 1986, vol. 165, p. 1.
8. Barone V., Cauletti C., Lelj F., Piancastelli M. N., Russo N. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, p. 4571.
9. Suechnel J., Kempka U., Gustav K. J. *Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1981, vol. 76, p. 213.
10. Kitano Y., Ogawa T., Goto Y., Yoshida N. *Kokai Tokkyo Koho* 60-172971 (Japan); С. А., 1986, vol. 104, 88588.
11. Kitano Y., Ogawa T., Goto Y., Yoshida N. *Kokai Tokkyo Koho* 60-190766 (Japan); С. А., 1986, vol. 104, 148898.
12. Михалева М. А., Савельев В. А., Павлюченко А. И., Гребенкин М. Ф., Мамаев В. П. *ХГС*, 1986, № 9, с. 1228.

13. Santilli A. A., Kim D. H., Wanser S. W. J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, p. 445.
14. Robba M. Ann. Chim. (France), 1960, t. 5, p. 351.
15. Yurugi S., Hieda M., Fushimi T., Kawamatsu Y., Sugihara H., Tomimoto M. Chem. Pharm. Bull., 1972, vol. 20, p. 1513.
16. Rise F., Ongstad L., Gacek M., Undheim K. Acta Chem. Scand., 1983, vol. 37B, p. 613.
17. Budesinsky Z., Vavrina J. Coll., 1972, vol. 37, p. 1721.
18. Sakamoto T., Yamanaka H. Heterocycles, 1981, vol. 15, p. 583.
19. Yamanaka H., Mizugaki M., Sagi M., Edo K. Heterocycles, 1979, vol. 12, p. 1323.
20. Weintraub L., Oles S. R., Kalish N. J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 1679.
21. Bredereck H., Herlinger H., Schweizer E. N. Chem. Ber., 1960, Bd 93, S. 1208.
22. Ruhemann S., Hemmy A. S. Ber., 1897, Bd 30, S. 1488.
23. Jutz Ch., Kirchlechner R., Seidel H.-J. Chem. Ber., 1969, Bd 102, S. 2301.

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск 630090

Поступило 16 X 1986
После переработки 24 II 1987

УДК 547.491.8:542.952.4:541.128

В. Р. Лихтеров, С. В. Кленович, В. С. Этлис, Л. А. Царева,
Э. Г. Померанцева, С. М. Шмуйлович

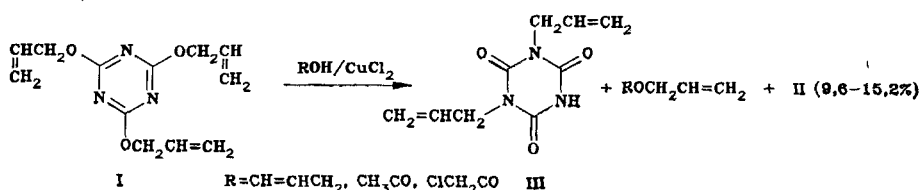
О МЕЖ-, ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ ТРИАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Показано, что каталитическая и термическая перегруппировки триаллиловых эфиров циануровой кислоты в эфиры изоциануровой кислоты протекают по меж-, внутримолекулярному механизму. При проведении реакции со смесью гомологов образуются продукты перекрестного взаимодействия, а в присутствии гидроксилсодержащего соединения получают его аллиловый эфир и диаллилизацианурат.

Термическую перегруппировку триаллилцианурата (I) в триаллил-изоцианурат (II) считают частным случаем перегруппировки Кляйзена [1, 2]. Известна также каталитическая перегруппировка соединения I [3]. Кроме того, было показано, что при взаимодействии триаллилцианурата с водой в присутствии хлорной меди как катализатора в качестве основных продуктов образуются диаллилизацианурат (III) и аллиловый спирт [4].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия цианурата I с гидроксилсодержащими соединениями и три(метилаллил)циануратом (IV) с целью выяснения вероятного механизма перегруппировки.

Проведены реакции цианурата I с аллиловым спиртом, уксусной и хлоруксусной кислотами в присутствии хлорной меди в кипящем толуоле при молярном соотношении реагентов 1:1, 1:2, 1:3 соответственно. Во всех случаях были получены соединения III и соответствующие аллиловые эфиры. Количество изоцианурата II не превышало 15%. Это можно объяснить тем, что при проведении реакции происходят внутримолекулярная перегруппировка аллильных групп и межмолекулярное взаимодействие, приводящее к замещению атома водорода в протондонорных соединениях аллильным радикалом.

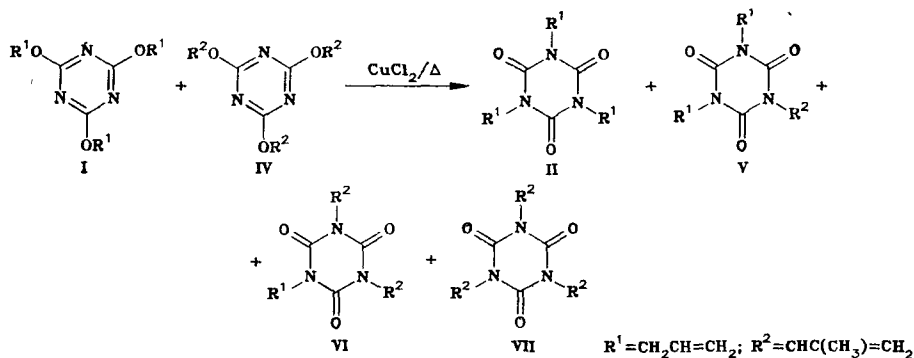


Было установлено, что кислотность гидроксилсодержащих соединений не оказывает влияния ни на продолжительность реакции, ни на соотношение образующихся продуктов.

Для подтверждения высказанного предположения о протекании меж- и внутримолекулярного взаимодействия провели совместную перегруппировку соединений I и IV, взятых в эквимольных количествах. Процесс вели в растворе толуола при кипении в присутствии катализатора — хлорной меди. В ИК спектре продуктов реакции обнаружены полосы поглощения при 1700 и 770 см⁻¹, которые соответствуют группе >C=O и свидетельствуют о том, что произошло образование изоциануратной структуры. Методом масс-спектрометрии было установлено наличие четырех интенсивных пиков с m/z 249, 263, 277, 291, два из которых соответствовали молекулярным ионам продуктов внутримолекулярной перегруппировки, а два других — перекрестного взаимодей-

вия, а именно, молекулярным ионам изоцианурата II, диаллил(метилаллил)изоцианурата (V), аллилди(метилаллил)изоцианурата (VI) и три(метилаллил)изоцианурата (VII).

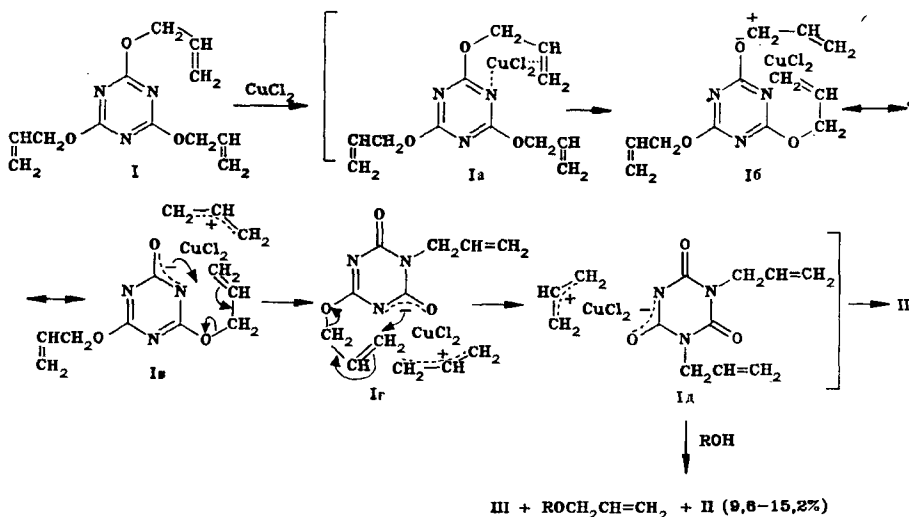
В масс-спектрах продуктов, полученных при совместной термической перегруппировке вышеуказанных циануратов, обнаружены интенсивные пики тех же молекулярных ионов, что и в первом случае.



Однако соотношение изоциануратов в этих случаях, найденное хроматографически [5], было различным (экспериментальная часть). Так, в случае каталитической перегруппировки смесь в сравнении с расчетом обогащена продуктами перекрестного взаимодействия — соединениями V (40,4%) и VI (31,7%). Кроме того, имеет место повышенное суммарное содержание изоциануратов II и V (58,9%), что, по нашему мнению, свидетельствует о более высокой реакционной способности цианурата I в сравнении с его замещенным гомологом. Последнее можно объяснить стерическими затруднениями, вызванными метильной группой, препятствующей координации с объемным атомом меди [6]. Например, время перегруппировки цианурата I с 1% катализатора составляет 10 мин, тогда как для цианурата IV оно возрастает до 4 ч.

Напротив, в случае термической перегруппировки полученная смесь по своему составу приближается к статистическому.

Исходя из вышеизложенного, можно предложить схему каталитического превращения аллиловых эфиров циануровой кислоты.



Образование соединения II протекает через стадию координации хлорной меди с циануратом I в промежуточное соединение Ia. Известно, что производные *сим*-триазина являются монодентатными лигандами

по отношению к двухвалентному иону меди, причем координация проходит по атому триазинового кольца [7]. Известно также, что аллильная двойная связь способна к комплексообразованию с ионами переходных металлов [8]. Поэтому в случае цианурата I координация проходит как по атому азота, так и по аллильной двойной связи (то же в случае цианурата IV). Соединение Ia в дальнейшем претерпевает гетеролиз по связи углерод—кислород с образованием ионной структуры Ib, которая перегруппировывается внутримолекулярно, и при этом последовательно образуются новые промежуточные комплексы Ig,д. Ранее при изучении енолов α -аллилоксикетонов был обнаружен новый тип перегруппировки Кляйзена, а именно — анионная перегруппировка [9].

Завершается реакция каталитической перегруппировки взаимодействием аниона Id с аллильным (метилаллильным) катионом и одновременным высвобождением катализатора. Этому превращению способствует образование изоциануратной структуры, которая энергетически более выгодна, чем циануратная [10]. В том случае, когда перегруппировка протекает в присутствии гидроксилсодержащих соединений, на заключительном этапе реакции происходит атака аллильного катиона на это соединение с последующим переносом протона на анион, имеющий изоциануратную структуру, и образованием изоцианурата III и соответствующих аллиловых эфиров.

Предложенной схеме не противоречат ИК спектры, снятые в процессе каталитической перегруппировки цианурата I в толуоле при 100°C с 0,5% катализатора. Так, через 30 мин появляются полосы 1540, 1730, 800 см^{-1} , отсутствующие в спектре соединения I. В последующие 30 мин наблюдается появление полос 1750, 1620 и 790 см^{-1} . В соответствии с литературными данными [11], полосу 1540 см^{-1} можно отнести к сопряженной группе $>\text{C}=\text{N}-$ промежуточного комплекса Ib; полосы 1730 и 800 см^{-1} — к группе $>\text{C}=\text{O}$ Ig, а полосы 1750, 790 и 1620 см^{-1} соответственно — к группам $>\text{C}=\text{O}$ и $>\text{C}=\text{N}-$ Id. Интенсивность полос, характеризующих промежуточные комплексы, растет во времени до некоторых максимальных значений, затем уменьшается и полностью исчезает в порядке, обратном своему появлению. Интенсивность полос 1700 и 770 см^{-1} , относящихся к изоцианурату II, увеличивается во времени и через 6 ч достигает максимального значения [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры сняты на приборе МИ-1201 при непосредственном вводе образца в источник. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионизационной камеры 150°C. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в виде растворов в толуоле с толщиной слоя 0,05 мм.

Хроматографирование проведено на хроматографе серии Цвет, пламенио-ионизационный детектор, сорбент 4% ХЕ-60 на хромосорбе G, температура колонки 140°C, скорость газа-носителя гелия 33 мл/мин.

Цианураты I и IV синтезировали по методике [12].

Диаллилизотиоцианурат (III). А. В реактор с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 24,9 г (0,1 моль) цианурата I, 6 г (0,1 моль) аллилового спирта, 0,75 г (3% от массы соединения I) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 40 мл толуола. Нагревают до кипения и выдерживают 2 ч. Охлаждают, отфильтровывают осадок, промывают 2% раствором HCl, сушат и получают 17 г (81,5%) изоцианурата III. $T_{\text{пл}}$ 145—146°C (по данным [13], $T_{\text{пл}}$ 143—145°C). Фильтрат промывают водой (3×7 мл), сушат над Na_2SO_4 , затем перегоняют при атмосферном давлении. В дистилляте по реакции с ацетатом ртути [14] находят 0,08 моль (80%) ненасыщенного соединения в расчете на диаллиловый эфир. По данным ГЖХ в 4,2 г кубового остатка содержится 3,8 г (15,2%) изоцианурата II и 0,4 г (1,9%) изоцианурата III.

Б. Реакцию проводят аналогично методу А, но берут 6 г (0,1 моль) уксусной кислоты. Получают 17,7 г (85%) изоцианурата III. $T_{\text{пл}}$ 145—146°C. В водной вытяжке титрованием находят 0,01 моль (10%) уксусной кислоты, в дистилляте омылением —

0,083 моль (83%) аллилового эфира уксусной кислоты. ИК спектр: 1730 (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C). Масса остатка после отгонки растворителя 2,5 г, в нем содержится 2,4 г (9,6%) изоцианурата II и 0,1 г (0,5%) изоцианурата III.

Аналогично проводят реакцию с хлоруксусной кислотой. Получают 19,2 г (91,5%) изоцианурата III, $T_{\text{пл}}$ 145—146 °C. В водной вытяжке находят 0,002 моль (2%) непрореагировавшей кислоты. Из фильтрата вакуумной разгонкой выделяют 11,1 г (82,5%) аллилового эфира хлоруксусной кислоты, $T_{\text{кип}}$ 46—48 °C (8 гПа), n_D^{20} 1,4466 (по данным [15], $T_{\text{кип}}$ 70—72 °C (26,6 гПа), n_D^{20} 1,4468). В кубе остается 3 г продукта, содержащего по данным ГЖХ 2,6 г (10,5%) изоцианурата II и 0,3 г (1,4%) изоцианурата III, а также некоторое количество аллилового эфира хлоруксусной кислоты.

Совместная перегруппировка триаллилцианурата (I) и три(метилаллил)цианурата (IV). А. В реактор с обратным холодильником и термометром помещают 12,5 г (0,05 моль) цианурата I, 14,55 г (0,05 моль) цианурата IV, 0,27 г (2,16%) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 45 мл толуола. Нагревают до кипения и выдерживают 4 ч. Охлаждают и фильтруют. По данным ГЖХ полученная смесь содержит 18,5% изоцианурата II ($t_R=11,0$ мин), 40,4% изоцианурата V ($t_R=11,5$ мин), 31,7% изоцианурата VI ($t_R=15,2$ мин) и 9,4% изоцианурата VII ($t_R=20,0$ мин).

Б. В реактор загружают 12,5 г (0,05 моль) изоцианурата I и 14,55 г (0,05 моль) изоцианурата IV. Нагревают до 190—200 °C и выдерживают 5 ч. Охлаждают, полученную частично запolyмеризованную массу размельчают и экстрагируют толуолом. По данным ГЖХ толуольная вытяжка содержит 23,3% изоцианурата II, 24,0% изоцианурата V, 31,6% изоцианурата VI и 21,1% изоцианурата VII.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балицкая Л. Г., Хоменкова К. К., Лантий С. В. Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 881.
2. Kitano X., Tanimoto F. Kagaku no ryoiki, 1971, vol. 25, p. 58; C. A., 1971, vol. 74, 87864.
3. Кленович С. В., Этлис В. С., Лихтеров В. Р., Иванов В. П. А. с. 1121260 (СССР); опубл. в Б. И., 1984, № 40, с. 64.
4. Лихтеров В. Р., Этлис В. С., Кленович С. В. А. с. 1104138 (СССР); опубл. в Б. И., 1984, № 27, с. 67.
5. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н. М. Эмануэля и М. Г. Кузьминой. М.: Изд-во МГУ, 1985, с. 368.
6. Де ла Мар П., Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968, с. 245.
7. Decook P., Dubais B., Lerivrey J., Gessa C., Urbanska J., Kozlowski H. Inorg. Chem. Acta, 1985, vol. 107, p. 63.
8. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983, с. 13.
9. Korceda M., Lucigo J. I. J. Amer. Chem. Soc., 1985, vol. 107, p. 5572.
10. Clampitt B. H., German D. E., Gally J. R. J. Polym. Sci., 1958, vol. 27, p. 515.
11. Шейнкер Ю. Н., Померанцев Ю. И. ЖФХ, 1959, т. 33, с. 1819.
12. Kucharski M., Mazurkiewicz W. Chem. Stosow., 1976, vol. 20, p. 115.
13. Frazier T. C., Litte E. B., Lloyd B. E. J. Org. Chem., 1960, vol. 25, p. 1945.
14. Сиггва С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983, с. 335.
15. Beilst., EIII 2, S. 446.

Поступило 21 X 1986
После переработки 23 VI 1987

УДК 547.892.07:542.951:543.422'51

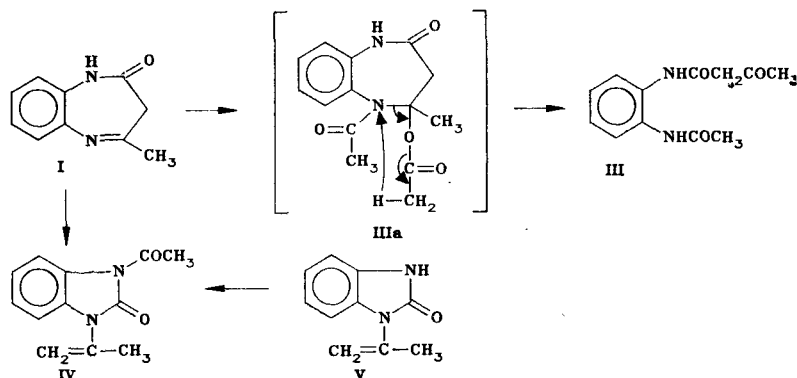
Б. А. Пуоджюняйте, Р. А. Янчене, П. Б. Терентьев

ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИГИДРО-1,5-БЕНЗОДИАЗЕПИНОНОВ-2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

Ацилирование 4R-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепинонов-2 приводит к изомеризации или раскрытию гетероцикла с последующим ацилированием. 1-Ацил-2,3-дигидро-1,5-бензодиазепиноны-2 не образуются.

Ранее нами были синтезированы 1,5-диацил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-1,5-бензодиазепиноны-2, представляющие интерес как с химической, так и с биологической точки зрения [1]. Продолжая работы в этой области, мы изучили взаимодействие 4-метил- и 4-фенил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепинонов-2 (I, II) [2, 3] с ацетилирующими агентами.

Взаимодействие первого из них с 4,5-кратным избытком уксусного ангидрида в толуоле по методу [1] привело лишь к сильному осмолению. В то же время проведение реакции в хлороформе дало смесь веществ, основным из которых оказался N-(2-ацетиламинофенил)амид ацетоуксусной кислоты (III).



Кроме того, методом ТСХ в реакционной смеси был идентифицирован наряду с исходным соединением I 1-изопропенил-3-ацетилбензимидазолон-2 (IV). В ИК спектре анилада III (табл. 1) наблюдаются интенсивная полоса поглощения кетонной карбонильной группы при 1725 см⁻¹, широкая полоса поглощения амидных карбонильных групп в области 1660 см⁻¹ и слабая полоса при 1615 см⁻¹, относящаяся, видимо, к валентным колебаниям кратной связи енольной формы. В области более высоких частот помимо полос поглощения амидных связей N—H (3220 см⁻¹) наблюдается менее интенсивная, но широкая полоса в области 3400—3450 см⁻¹ валентных колебаний связи O—H енольной формы. В спектре ПМР соединения III в дейтерохлороформе наблюдаются два синглета метильных групп (1,92 и 2,01 м. д.), синглет метиленовой группы при 3,35 м. д., широкий мультиплет четырех ароматических протонов в области 6,85—7,51 м. д. и два уширенных синглета амидных протонов с центрами при 8,40 и 8,92 м. д. (табл. 2). Наряду с этим в спектре также отмечается слабый (интенсивность 0,2Н) синглет олефинового протона енольной формы при 4,85 м. д. Образующийся под действием электронного удара молекулярный ион соединения III (M⁺ 234) (табл. 3) подобно другим ацетиламинам элиминирует последовательно три молекулы кетена (иона* 192, 150 и 108), а также

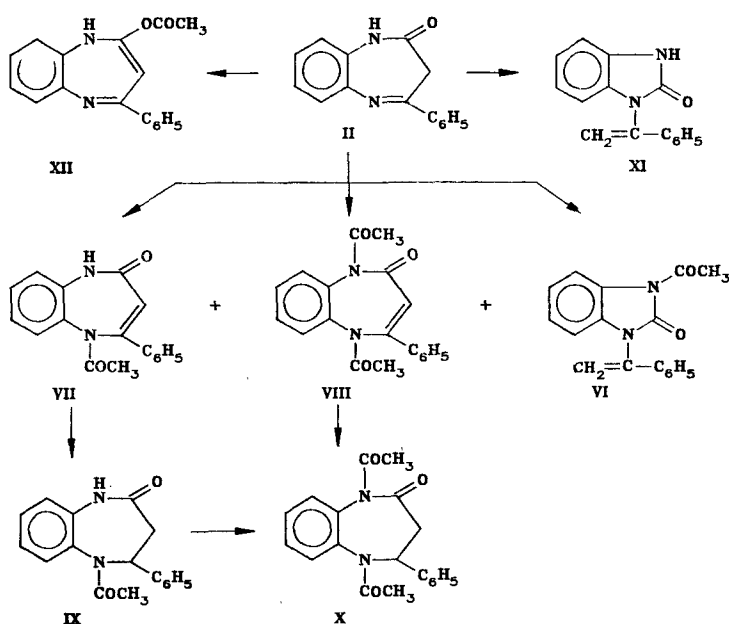
* Здесь и далее для пиков ионов даны значения *m/z*.

одностадийно теряет ацетонильный остаток (ион 177), что характерно для производных ацетоуксусной кислоты [4]. Образование соединения III объясняется, вероятно, первоначальным присоединением уксусного ангидрида к азометиновой связи диазепинона I с последующим распадом образовавшегося диацетата полуаминала IIIa. Аналогичный процесс описан на примере 5Н-2,3-бензодиазепинов [5].

Ацелирование соединения I в растворе пиридина привело к образованию в качестве основного продукта реакции (44%) бензимидазолон IV, строение которого помимо спектральных данных было однозначно подтверждено встречным синтезом — ацелированием 1-изопропенилбензимидазолон-2 (V), полученного по методу [2]. Образование соединения IV объясняется первичной характерной термической изомеризацией бензодиазепинона I в бензимидазолон V [6] с последующим его ацилированием.

Аналогичное соединение VI* (схема) было выделено из реакционной массы, полученной при ацелировании в пиридине бензодиазепинона II. Наряду с этим в реакционной среде обнаружены продукты моно- (VII) и диацелирования (VIII) исходного соединения II, образование которых сопровождается перемещением кратной связи в молекуле последнего под влиянием пиридина [7]. Судя по выходам соединений VII и VIII (24 и 14%), такая изомеризация является преобладающим процессом. Структура обоих соединений подтверждена каталитическим восстановлением двойной связи C=C, которое привело к веществам с известной структурой — 5-ацетил-4-фенил-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-1,5-бензодиазепинону-2 (IX) [8] и соответствующему 1,5-диацильному производному X, синтезированному нами также ацелированием соединения IX в пиридине по методу [1].

Схема



Характер масс-спектрометрического поведения соединения VII не противоречит предложенной для него структуре. Его молекулярный ион первоначально элиминирует молекулу кетена (ион 236), подтверждая наличие фрагмента C₆H₅—N—COCH₃ [4], а затем теряются фрагмент NHCO (ион 193), фенильный остаток (ион 159) или молекула фенил-ацетилен (ионы 134 и 102).

* Структуру подтверждают спектральные данные (табл. 1—3).

Константы продуктов изомеризации

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C^*$	R_f	ИК спектр, ν, cm^{-1}
III	120—122	0,08	1615 (C=C), 1660 (CO), 1725 (CO), 3220 (NH), 3400—3450 (OH)
IV	108—110	0,85	—
VI	179—181	0,75	—
VII	215—217	0,25	1630 (CO), 1660 (CO), 3220 (NH)
VIII	175—177	0,65	1660 (CO), 1680 (CO)
X	198—199**	—	—
XI***	165—167	0,49	—
XII	209—211	0,43	1570 (C=N), 1610 (C=C), 1660 (CO), 3280 (NH)

* Соединения III, VI—VIII перекристаллизовывают из бензола, IV — из эфира,

** $T_{кип}$ при 1,3—2,7 ГПа.

*** Образование соединения XI описано в работе [9], но константы не приведены.

Установлено, что при взаимодействии соединения II с уксусным ангидридом в уксусной кислоте в присутствии уксуснокислого натрия при 80 °C также происходит термическая перегруппировка в 1-фенилвинилбензимидазолон-2 (XI) [9], а N-ацетилирование его и бензимидазолон XI не происходит.

При продолжительном кипячении в толуоле соединения II с 6-кратным избытком уксусного ангидрида из реакционной среды кроме непрореагировавшего бензодиазепинона II с выходом более 60% было выделено единственное вещество XII, которое также образуется при взаимодействии натриевой соли II с ацетилхлоридом в тетрагидрофуране. В его масс-спектре помимо молекулярного иона (278) наблюдаются интенсивные пики ионов $[M-CH_2CO]^+$ (236) и $[M-CH_3CO]^+$ (235). Наряду с ними имеется, хотя и малоинтенсивный, пик иона $[M-CH_3COO]^+$ (219), не наблюдавшийся в масс-спектрах соединений III—XI. Кроме того, ион 236, имеющий, вероятно, структуру 2-окси-

Таблица 2
Спектры ПМР соединений III, IV, VI—VIII, X—XII

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (КССВ, J, Гц)
III	1,92; 2,01 (6H, два с, CH_3); 3,35 (2H, с, CH_2); 4,85 (1H, с, CH енольной формы); 6,85—7,51 (4H, м, аром.); 8,40 и 8,92 (2H, ш.с, NH)
IV	2,07 (3H, с, CH_3); 2,65 (3H, с, $COCH_3$); 5,17 и 5,36 (2H, два к, $=CH_2$); 6,93—7,22 (3H, м, аром.); 8,05—8,20 (1H, м, аром.)
VI	2,73 (3H, с, CH_3); 5,52 и 5,95 (2H, д. д, $^2J=0,75$, $=CH_2$); 6,45—7,05 (3H, м, аром.); 7,15 (5H, м, аром.); 8,01 (1H, м, аром.)
VII	1,92 (3H, с, CH_3); 6,28 (1H, с, $=CH$); 7,10—7,76 (9H, м, аром.); 9,94 (1H, ш. с, NH)
VIII	1,91 (3H, с, $5-COCH_3$); 2,54 (3H, с, $1-COCH_3$); 6,02 (1H, с, $=CH$); 7,10—7,62 (9H, м, аром.)
X	1,70 (3H, с, $5-COCH_3$); 2,60 и 2,66 (5H, $1-COCH_3$ перекрывается с $COCH_2$); 6,12 (1H, м, CH); 6,84—7,64 (9H, м, аром.)
XI	5,46 и 6,02 (2H, два, с, $=CH_2$); 6,42—7,41 (4H, м, аром.); 7,26 (5H, м, аром.); 10,02 (1H, ш. с, N_4H)
XII	2,13 (3H, с, $OCOCH_3$); 5,22 (1H, д, $^4J=2$, $=CH$); 7,22—7,86 (9H, м, аром.); 10,22 (1H, ш. с, NH)

Таблица 1

4-*R*-дигидро-1,5-бензодиазепинонов-2

Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
С	Н	N		С	Н	N
61,9	6,0	12,1	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	61,5	6,0	12,0
66,8	5,8	13,2	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	66,7	5,6	13,0
73,5	5,1	10,2	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73,4	5,1	10,1
73,6	5,2	10,2	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73,4	5,1	10,1
71,4	5,1	8,3	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃	71,2	5,0	8,7
70,7	6,0	8,3	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃	70,8	5,6	8,6
76,0	5,3	11,7	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	76,3	5,1	11,9
73,5	5,1	10,0	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73,4	5,1	10,1

XI — из этилацетата, XII — из ТГФ.

4-фенил-1,5-бензодиазепина, теряет формильный остаток (метастабильный ион, найдено 181,8, вычислено 181,6), что характерно для оксиаренов [4], а также вторую молекулу кетена (ион 194 [10]). В спектре ПМР соединения XII, кроме синглета метильной группы (2,11 м. д.) и мультиплета девяти ароматических протонов (7,20—7,83 м. д.), наблюдаются уширенный синглет одного амидного протона (10,22 м. д.) и четкий дублет олефинового протона при C₍₃₎ с центром 5,24 м. д. и дальней КССВ на амидном протоне 2 Гц. В спектре ЯМР ¹³С соединения XII в слабом поле отмечены сигналы атомов углерода ацетильной группы (168,90 и 22,75), C₍₂₎ (166,84), C₍₃₎ (96,70) и C₍₄₎ (158,40 м. д.) [11, с. 89, 129].

Кислотный гидролиз соединения XII заканчивается в течение 2 ч и приводит к *o*-фенилендиамину и ацетофенону, идентифицированному в виде гидрозона. Известно, что производные дигидробензодиазепинонов под действием кислот разрушаются до соответствующих ароматических *o*-диаминов [12].

Согласно распространенному механизму, ацилирование амидов происходит с образованием *O*-ацильных интермедиатов [13]. В данном случае енольная форма соединения II образуется за счет протона 3-Н, что, по-видимому, связано с большей степенью сопряжения по сравнению с лактимной формой, и перегруппировка *O*-ацетильного производного в *N*-ацетильное соединение не реализуется.

Таблица 3

Характеристические ионы в масс-спектрах соединений
III, IV, VI, VII и XII

Соединение	Значение <i>m/z</i> (относительная интенсивность, %)
III	234 (39), 192 (18), 177 (9), 150 (45), 135 (33), 134 (55), 133 (30), 108 (100), 107 (30), 80 (25), 28 (38)
IV	216 (19), 174 (100), 159 (42), 134 (24), 132 (13), 131 (31), 119 (5), 106 (8), 105 (6), 90 (9), 77 (1)
VI	278 (53), 236 (100), 221 (54), 134 (80), 106 (5), 103 (19), 91 (5), 90 (5), 77 (19), 51 (6), 43 (17)
VII	278 (14), 236 (31), 195 (12), 194 (10), 193 (26), 133 (18), 104 (11), 102 (14), 77 (18), 51 (24), 43 (100)
XII	273 (28), 236 (100), 235 (28), 207 (13), 195 (41), 194 (91), 193 (24), 133 (7), 104 (7), 77 (13), 43 (18)

Таким образом, на примере бензодиазепинов I и II показано, что из-за склонности этих соединений к изомеризации 1-ацилзамещенные производные 2,3-дигидро-1,5-бензодиазепинов в отличие от тетрагидро-1,5- [1] и дигидро-1,4-бензодиазепинов-2 [14] в реакциях с ацилирующими агентами не могут быть получены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord 71 IR в таблетках KBr, спектры ПМР — на спектрометре Hitachi R-22 (90 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС, для соединения XII в DMCO-D_6 . Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Tesla BS-567 A (25,14 МГц) при полном подавлении взаимодействия с протонами в DMCO-D_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборах MAT-212 и MAT-44S фирмы Varian MAT при энергии ионизирующих электронов 70 эВ с введением образцов в ионный источник и при температурах на 10—12 °C ниже температуры плавления. Контроль за ходом реакции и чистотой соединений вели на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ—этилацетат, 2:1. Разделение и очистку веществ проводили на колонках с силикагелем L 40/100 мк, элюент — бензол. Выходы соединений приведены для хроматографически чистых образцов.

N-(2-Ацетиламинофенил)амид ацетоуксусной кислоты (III). Раствор 3,5 г (20 ммоль) соединения I и 8,6 мл (90 ммоль) уксусного ангидрида в абсолютном хлороформе кипятят 7 ч, охлаждают, промывают раствором Na_2CO_3 , растворитель упаривают и остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Выход 0,6 г (13%).

3-Ацетил-1-изо-пропенилбензимидазолон-2 (IV). А. Раствор 3,5 г (20 ммоль) соединения I и 8,6 мл (90 ммоль) уксусного ангидрида в 15 мл сухого пиридина кипятят 4 ч. Смесь выливают на лед, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают. Выход 1,9 г (44%).

Б. Раствор 3,5 г (20 ммоль) соединения V, полученного по методике [2], и 8,6 мл (90 ммоль) уксусного ангидрида в 15 мл сухого пиридина кипятят 6 ч. Далее выделяют, как описано выше. Выход 2,9 г (67%). Образцы соединения IV, полученные обоими способами, не дали депрессии температуры плавления.

3-Ацетил-1-фенилвинилбензимидазолон-2, 5-ацетил-4-фенил-1,5-дигидро-1H-1,5-бензодиазепинон-2 и 1,5-диацетил-4-фенил-1,5-дигидро-1,5-бензодиазепинон-2 (VI—VIII). Раствор 7,08 г (30 ммоль) соединения II и 12,9 мл (135 ммоль) уксусного ангидрида в 25 мл сухого пиридина кипятят 12 ч, выливают в 200 мл воды, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой и экстрагируют хлороформом. Экстракт концентрируют, остаток хроматографируют на колонке. Получают 1,17 г (14%) бензимидазолон VI, 2 г (24%) бензодиазепинона VII и 1,3 г (14%) соединения VIII.

5-Ацетил-4-фенил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-1,5-бензодиазепинон-2 (IX). Раствор 0,5 г (1,8 ммоль) соединения VII в 80 мл абсолютного этанола гидрируют над палладиевой чернью. После поглощения рассчитанного количества водорода катализатор отфильтровывают, растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 0,36 г (71%), $T_{\text{пл}}$ 205—207 °C. Образец не дает депрессии температуры плавления с веществом, полученным по методу [8].

1,5-Диацетил-4-фенил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-1,5-бензодиазепинон-2 (X). А. Гидрируют 3,2 г (10 ммоль) соединения VIII в аналогичных условиях. После упаривания растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 2 г (62%), $T_{\text{кип}}$ 198—199 °C (1,3—2,7 гПа).

Б. Смесь 1,35 г (5 ммоль) соединения IX, 10 мл сухого пиридина и 2,4 мл (25 ммоль) уксусного ангидрида кипятят 12 ч. Реакционную смесь выливают в воду, нейтрализуют соляной кислотой и экстрагируют хлороформом. Растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Выход 0,8 г (50%), $T_{\text{кип}}$ 197—199 °C (1,3—2,7 гПа).

1-Фенилвинилбензимидазолон-2 (XI). Смесь 4,7 г (20 ммоль) соединения II, 1,9 мл (20 ммоль) уксусного ангидрида и 1,65 г (20 ммоль) уксуснокислого натрия в 30 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают 24 ч при комнатной температуре, затем нагревают до 80 °C в течение 16 ч. Раствор выливают в 200 мл воды, отфильтровывают выпавший осадок, который кристаллизуют из этилацетата. Получают 1,7 г исходного вещества II. Водный раствор экстрагируют хлороформом, который промывают раство-

ром NaOH и концентрируют. Остаток перекристаллизовывают. Получают 0,5 г (17%) бензимидазолона XI, который не дает депрессии температуры плавления с образцом, полученным по методу [9].

2-Ацетокси-4-фенил-1Н-1,5-бензодиазепин (XII). А. Раствор 5,7 г (24 ммоль) соединения II в 60 мл абсолютного толуола кипятят с 13,6 мл (144 ммоль) уксусного ангидрида 8 ч. Раствор охлаждают, выпавший осадок перекристаллизовывают и получают 2,65 г (61% на вступившее в реакцию вещество II) соединения XII. Толуольный раствор после промывания раствором Na_2CO_3 упаривают, остаток перекристаллизовывают и получают 1,85 г исходного II.

Б. Суспензию 4,72 г (20 ммоль) соединения II и 0,9 г 55% NaH в абсолютном ТГФ или в абсолютном бензоле кипятят при перемешивании 1 ч. Добавляют 1,4 мл (20 ммоль) ацетилхлорида и продолжают кипячение еще 3 ч. Отфильтровывают выпавший осадок NaCl, растворитель упаривают, остаток подвергают фракционной кристаллизации или хроматографируют на колонке. Получают 1,2 г (30% на вступившее в реакцию соединение II) вещества XII и 1,4 г исходного II. Образцы XII, полученные методами А и Б, не дали депрессии температуры плавления.

Гидролиз соединения XII. Кипятят смесь 1,17 г (4,2 ммоль) соединения XII, 30 мл метанола и 3 мл 5 н. H_2SO_4 2 ч. Растворитель упаривают, остаток растворяют в хлороформе и промывают раствором Na_2CO_3 . Раствор концентрируют, остаток обрабатывают горячей водой и получают 0,3 г о-фенилендиамина с $T_{\text{пл}}$ 99—101 °С. Полученный фильтрат упаривают досуха, оставшееся масло обрабатывают раствором 2,4-динитрофенилгидразина по методике [15]. Осадок гидразона ($T_{\text{пл}}$ 237—239 °С) не дает депрессии температуры плавления с образцом, синтезированным из ацетофенона и 2,4-динитрофенилгидразина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуоджюнайте Б. А., Янчене Р. А., Талайките З. А., Закс А. С., Работников Ю. М., Усачев Е. А. Хим.-фарм. журн., 1985, № 10, с. 1195.
2. Davoll J. J. Chem. Soc., 1960, N 1, p. 308.
3. Ried W., Stahlhofen P. Chem. Ber., 1957, Bd 90, S. 828.
4. Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Высш. школа, 1979. 223 с.
5. Munro D. P., Sharp J. T. Tetrah. Lett., 1982, N 3, p. 345.
6. Israel M., Jones L. C., Modest E. J. Tetrah. Lett., 1968, N 46, p. 4811.
7. Israel M., Jones L. C. J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, p. 797.
8. Krapcho J., Turk C. F. Pat. 3 321 468 (US); С. А., 1968, vol. 68, 21970.
9. Barchet R., Merz W. K. Tetrah. Lett., 1964, N 33, p. 2239.
10. Кост А. Н., Шарбатян П. А., Терентьев П. Б., Соломко З. Ф., Ткаченко В. С., Гергель Л. Г. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 2113.
11. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мнр, 1975.
12. Пуоджюнайте Б. А., Талайките З. А. ХГС, 1974, № 6, с. 833.
13. The Chemistry of Amides / Ed. J. Zabicky. London; New York; Sidney; Toronto: Wiley-Intersci., 1970, p. 766.
14. Андронати С. А., Богатский А. В., Вихляев Ю. И., Жилина З. И., Кац Б. М., Клыгуль Т. А., Худякова В. Н., Чумаченко Т. К., Энан А. А. ЖОХ, 1970, т. 40, с. 1881.
15. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практическом. М.: Химия, 1974, с. 374.

Институт биохимии
АН Литовской ССР, Вильнюс 232021

Поступило 16 X 1986

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

УДК 547.892'781.5.07:543.422'51

В. П. Кругленко, В. А. Идзиковский, Н. А. Ключев, М. В. Повстаной

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ИМИДАЗО-1,2,4-АЗИНЫ

19*. СИНТЕЗ 4-ИМИНОПРОИЗВОДНЫХ

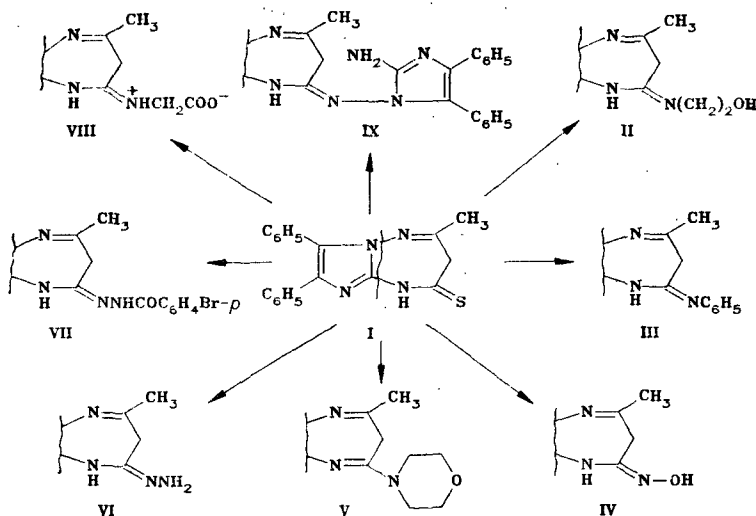
2-МЕТИЛ-7,8-ДИФЕНИЛ-5Н-ИМИДАЗО[1,2-*b*]-1,2,4-ТРИАЗЕПИНА

При замещении атома S в 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепин-4-оном действием азотсодержащих нуклеофилов синтезировали ряд новых 4-иминозамещенных 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина. Показано, что для синтезированных соединений характерна форма иминов.

С целью изучения реакционной способности 4-оксо- и 4-тионпроизводных имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина (ИТА) [2] мы провели реакции нуклеофильного замещения с первичными и вторичными аминами, гидроксиламином, гидразингидратом, гидразидом *п*-бромбензойной кислоты, аминокусусной кислотой и 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазолом.

В реакции с 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепин-4-оном [2] в различных растворителях (спирты, уксусная кислота, ДМФА) были выделены исходные компоненты, а кипячение в 2-пропаноле имидазотриазепин-4-она с солянокислым гидроксиламином привело к деструкции триазепинового цикла, основным продуктом которой оказался 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазол. Отрицательный результат был также получен при проведении синтеза по методу [3] с применением триэтиламина и хлороксида фосфора. В связи с этим в качестве исходного субстрата мы использовали другой представитель ИТА — 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепин-4-тион (I).

Тион I вступает в реакцию с моноэтаноламином, анилином, морфолином, гидроксиламином, гидразингидратом или гидразидом *п*-бромбензойной кислоты при кипячении в спиртах. С аминокусусной кислотой и 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазолом замещение наблюдалось лишь при проведении процесса в кипящем ДМФА.



* Сообщение 18 см. [1].

В ИК спектрах продуктов замещения II—IX отсутствует полоса поглощения $\nu_{C=S}$ при 1145 см^{-1} , специфичная для ИК спектра исходного тиола I [2]. Характерным для ИК спектров соединений II—IV, VI—VIII является поглощение ν_{NH} в области $3045\text{—}3220\text{ см}^{-1}$, которое наблюдается и в исходном имидазотриазепин-4-тионе I. Такое подобие показывает, что рассматриваемые соединения, как и замещенные имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепин-4-оны [2] находятся в форме имина. Кроме отмеченной полосы в спектре β -оксиметиламинозамещенного ИТА II наблюдается поглощение спиртового гидроксила (ν_{OH} 3455 , δ_{OH} 1335 см^{-1}) и связи $\nu_{C=O}$ 1075 см^{-1} .

В спектре соединения IV, наряду с поглощением гидроксильной группы (ν_{OH} 3410 , δ_{OH} 1335 см^{-1}), имеются полосы, характерные для оксимов [4] ($\nu_{C=N}$ 1680 , $\nu_{N=O}$ 920 см^{-1}).

В ИК спектре гидразина VI широкая полоса в области $2800\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ отвечает поглощению гидразиновой группы. В случае гидразида VII кроме отмеченной наблюдается полоса $\nu_{C=O}$ при 1640 см^{-1} .

Отдельного обсуждения заслуживает структура аминокислоты VIII. В ее ИК спектре наблюдаются две характеристические полосы: сильная — при $1550\text{—}1610$ и средняя — при 1400 см^{-1} , которые соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям связей в карбоксилат-ионе. Кроме этого имеется полоса при 2360 см^{-1} , отвечающая поглощению группы NH^+ .

В масс-спектре соединения VIII пик молекулярного иона (M^+) с 373^* проявляется только при температуре испарения пробы 320°C , что косвенно указывает на его бетаиновую структуру, подтверждая данные ИК спектроскопии. Полученный масс-спектр высокого разрешения (МСВР) дает указанный брутто-состав молекулы VIII (определено — $373,1540$, рассчитано — $373,1539$ для состава $C_{21}H_{19}N_5O_2$). Наблюдаемое на первой стадии распада M^+ отщепление частиц H_2O (355 ; определено — $355,1475$, рассчитано — $355,1433$ для состава $C_{21}H_{17}N_5O$) и $COOH$ (328 , определено — $328,1521$, рассчитано — $328,1562$ для состава $C_{20}H_{18}N_5$) вместе с пиком иона $[M-CH_2COO]^+$ (315 , определено — $315,1474$, рассчитано — $315,1484$ для состава $C_{19}H_{17}N_5$) структуры 4-имино-2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина [2] доказывает наличие карбоксильной группы в исследуемой молекуле. Прямое элиминирование из M^+ частицы $HNCH_2COO$ — ион с 300 (МСВР: определено — $300,1381$, рассчитано — $300,1375$ для состава $C_{19}H_{16}N_4O$) вместе с ионом с 315 подтверждает бетаиновую структуру соединения. Прямое отщепление частиц CH_2COO и $HNCH_2COO$ из M^+ подтверждено масс-спектрами метастабильных ионов (техника DADI).

Дальнейший ход фрагментации типичен для триазепиновых структур и сопровождается выбросом частицы CH_3CN (сужение цикла) [5—7] из ионов $[M-COOH, -H]^+$ (286 , определено — $286,1236$, рассчитано — $286,1218$ для состава $C_{18}H_{14}N_4$) и $[M-HNCH_2COO]^+$ (259 , определено — $259,1078$, рассчитано — $259,1109$ для состава $C_{17}H_{13}N_3$). Таким образом, совокупность данных ИК и масс-спектров не только доказывает существование бицикла VIII в виде биполярного иона, но и подтверждает его иминную структуру.

Масс-спектр соединения IX характеризуется максимальным по интенсивности пиком M^+ 548 (МСВР: определено — $548,2412$, рассчитано — $548,2378$ для состава $C_{34}H_{28}N_8$). Начальные акты фрагментации M^+ связаны с разрывом связи $=N-N-$ в гидразиновом фрагменте, соединяющем два гетероцикла в молекуле IX (МСВР: определено — $234,1033$, рассчитано — $234,1031$ для состава $C_{15}H_{12}N_3$ и определено — $314,1411$, рассчитано — $314,1406$ для состава $C_{19}H_{16}N_5$), что доказано спектрами метастабильных ионов [8]. Разрыв связи $=N-N-$ сопровождается миграцией атомов водорода и образованием псевдомолекулярных ионов с 235 и 315 структуры 2-амино-4,5-дифенилимидазола и

* Числа, характеризующие ион, определяют значение m/z .

Характеристики соединений II—IX

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C^*$	ИК спектр, NH, cm^{-1}		Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
		ν	δ	C	H	N		C	H	N	
II	264—266	3065	1495	70,0	5,8	19,7	$C_{21}H_{21}N_5O$	70,2	5,9	19,5	70
III	292—293	3085	1505	77,0	5,5	18,0	$C_{26}H_{21}N_5$	76,7	5,4	17,9	65
IV	276—278	3120	1490	69,1	5,1	21,3	$C_{19}H_{17}N_5O$	68,9	5,2	21,1	49
V	274—275	—	—	71,4	6,1	18,0	$C_{23}H_{23}N_5O$	71,7	6,0	18,2	57
VI	217—219	3080	1490	69,0	5,4	25,7	$C_{19}H_{18}N_6$	69,1	5,5	25,4	50
VII	248—250	3050	1490	60,5	4,1	16,6	$C_{26}H_{21}BrN_6O$	60,8	4,1	16,4	62
VIII	318—320	—	—	67,4	5,2	18,4	$C_{21}H_{19}N_5O_2$	67,6	5,1	18,7	45
IX	287—289	3090	1510	74,2	5,0	20,3	$C_{34}H_{28}N_8$	74,4	5,1	20,4	50

* Соединения перекристаллизованы: II—VII — из водного ДМФА; VIII, IX — из ДМФА.

4-имино-2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина соот-
ветственно.

Характер фрагментации последнего отвечает схеме распада, описан-
ной в работе [2], что доказывает наличие в исследуемом соединении
IX имидазотриазепинового бицикла.

Непосредственное элиминирование из M^+ частиц NH (МСВР: опре-
делено — 533,2377, рассчитано — 533,2328 для состава $C_{34}H_{27}N_7$) и
 NH_2CN (МСВР: определено — 506,2181, рассчитано — 506,2218 для
состава $C_{33}H_{26}N_6$) указывает на наличие в соединении IX группировки
 H_2NCN , что подтверждает, вместе с ионами 234 и 235, участие в обра-
зовании исследуемого соединения 1-аминогруппы диаминоимидазоль-
ного остатка (прямое элиминирование NH из M^+ обусловлено, вероятно,
явлением «орто-эффекта»).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20 (в таблетках KBr). Масс-
спектры получены на приборе Varian MAT-311A с прямым вводом образца в ионный
источник при стандартных условиях съемки [9]. Масс-спектры высокого разрешения
получены в тех же условиях при $M/\Delta M = 10\,000$, стандарт — ПФК.

Аналитические характеристики соединений II—IX приведены в таблице.

4-Замещенные 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина (II—VII).
К суспензии 10 ммоль имидазотриазепин-4-тиона I в 50 мл 2-пропанола прибавляют
10 ммоль соответствующего аминопроизводного (в случае солянокислого гидроксил-
амина его предварительно нейтрализуют 50% раствором $NaHCO_3$) и реакционную
смесь кипятят 5 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают 2-про-
панолом и сушат.

Соединения VIII, IX синтезированы при кипячении исходных компонентов в
ДМФА (6 ч).

Масс-спектр* соединения VIII (температура испарения образца $320^\circ C$), m/z (%):
373 (21), 355 (24), 328 (11), 327 (31), 315 (10), 301 (16), 300 (60), 299 (41), 287 (10),
286 (37), 285 (11), 272 (11), 271 (19), 259 (13), 258 (16), 246 (12), 235 (22), 234 (15),
218 (11), 193 (33), 190 (22), 178 (20), 167 (93), 165 (64), 129 (21), 122 (32), 104 (98),
103 (85), 89 (30), 77 (100), 76 (38).

Масс-спектр соединения IX (температура испарения образца $220^\circ C$), m/z (%):
549 (35), 548 (100), 533 (16), 532 (14), 508 (15), 507 (40), 506 (34), 492 (22), 491 (35),
332 (21), 315 (14), 314 (12), 274 (34), 273 (14), 259 (12), 246 (11), 235 (19), 234 (16),
193 (29), 178 (16), 165 (17), 129 (10), 126 (18), 104 (36), 103 (46), 91 (21), 77 (29),
76 (12).

* Приведены пики нонов с интенсивностью $\geq 10\%$ от максимального в спектре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кругленко В. П., Тимошин А. А., Қобец Н. Н., Повстяной М. В. Укр. хим. журн., 1987, т. 53, с. 1095.
2. Кругленко В. П., Паталаха Н. С., Курапов П. Б., Ключев Н. А., Идзиковский В. А., Грандберг И. И., Повстяной М. В. ХГС, 1985, № 5, с. 694.
3. Сычева Т. В., Анисимова О. С., Яхонтов Л. Н. ХГС, 1986, № 1, с. 91.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 62.
5. Кост А. Н., Шарбатян П. А., Терентьев П. Б., Соломко З. Ф., Ткаченко В. С., Гергель Л. Г. ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 2113.
6. Laverigne I. P., Viallefont Ph., Daunis I. Org. Mass Spectrom., 1976, vol. 11, p. 752.
7. Bernardini A., Viallefont Ph., Zieber R. Org. Mass Spectrom., 1978, vol. 13, p. 344.
8. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Хнмин, 1986, с. 224, 158.
9. Ключев Н. А., Повстяной М. В., Александров Г. Г., Гуменный В. П. ХГС, 1983, № 1, с. 88.

Херсонский индустриальный институт,
Херсон 325008

Поступило 26 IX 1986
После переработки 14 V 1987

УДК 541.63:547.717.07

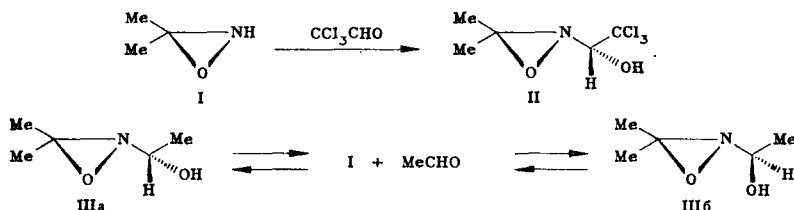
С. В. Варламов, Г. К. Кадоркина, Р. Г. Костяновский

ОКСИ-, АЛКОКСИ- И АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ NH-ОКСАЗИРИДИНОВ*

3,3-Диметил-оксазиридин с хлоралем и ацетальдегидом образует кристаллические N-(α -оксипропил)оксазиридины, причем реакция с ацетальдегидом обратима. N-Аминометилирование NH-оксазиридинов не осуществляется, по-видимому, из-за склонности оксазиридинов к иминированию нуклеофилов. Слабонуклеофильные хлорметилфталимид и хлордиметилэтер дают имидометил- и метоксиметил-оксазиридины. 3,3-Диметил-диазиридин с избытком хлордиметилэтера образует N-монометоксиметильное производное. Показано, что α -оксипропил-оксазиридины, метоксиметилзамещенные оксазиридины и диазиридин не вступают в реакции аминометилирования соединений с подвижным водородом.

Продукты взаимодействия вторичных аминов с карбонильными соединениями — аминокарбинолы — а также алкоксиметиламины являются активными α -аминоалкилирующими реагентами. Однако их реакционная способность резко снижается при включении атома азота в напряженный трехчленный цикл. Так, азиридины и диазиридины с карбонильными соединениями образуют устойчивые аминокарбинолы [3—5], которые с избытком исходного амина не дают симметричных аминалей [4, 6], а в присутствии спирта — алкоксиметиламинов [4, 7]. Стабильные аддукты с хлоралем используются для выделения и идентификации азиридинов [3, 8] и диазиридинов [5].

В настоящей работе впервые изучена реакция NH-оксазиридинов с альдегидами. Показано, что 3,3-диметил-оксазиридин (I) с хлоралем или хлораль-гидратом образует аддукт II в виде одного диастереомера** (по ПМР), который представляет собой устойчивое кристаллическое соединение, не реагирующее с избытком исходного оксазиридина. В отличие от хлорала, ацетальдегид реагирует с оксазиридином I обратимо. По спектру ПМР реакционной смеси в толуоле при 20°C наблюдается образование оксазиридинокарбинола III в виде смеси диастереомеров IIIa и IIIб. Проводя реакцию в избытке ацетальдегида как растворителя с последующим удалением его в вакууме при охлаждении, получают кристаллический аддукт IIIa. При растворении кристаллов (толуол-D₈, 20°C) в спектрах ПМР сначала наблюдаются сигналы только одного диастереомера IIIa, затем появляются сигналы исходных соединений и, наконец, сигналы второго диастереомера IIIб. Отсюда следует, что образованию последнего предшествует диссоциация аддукта на ацетальдегид и NH-оксазиридин. С понижением температуры равновесие смещается в сторону образования аддукта, причем соотношение диастереомеров сохраняется постоянным, равным 1:1.

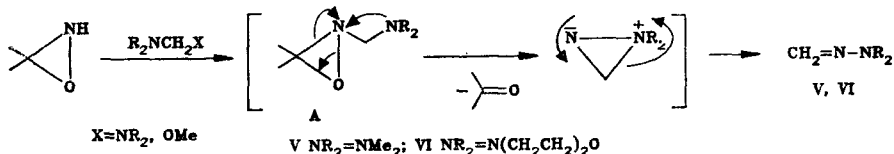


* Сообщение 54 серии «Асимметрический азот» (сообщение 53 см. [1]); сообщение 35 серии «Геминальные системы» (сообщение 34 см. [2]).

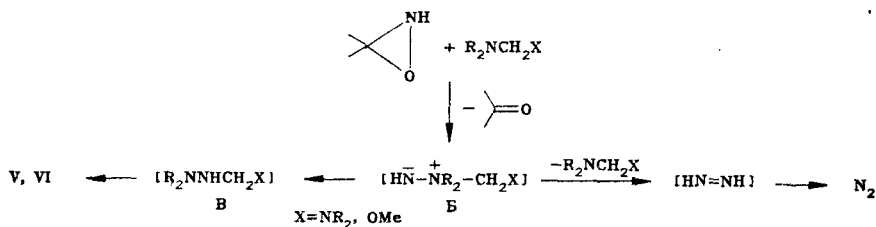
** Здесь и далее абсолютная конфигурация диастереомерных оксазиридинов показана условно.

Следует отметить, что в растворе при 20°C одновременно присутствуют оксазиридинокаринол III и оксазиридин I. Однако, в отличие от обычных вторичных аминов, не наблюдается образования симметричного аминаля. Это можно объяснить неспособностью оксазиридинокаринолов к аминометилированию, подобно азиридино- и диазиридинокаринолам [3, 7, 9].

Известно, что NH-азиридины легко аминометилируются обычными аминокаринолами и алкоксиметилaminaми, а NH-диазиридины — также и диаминометанами. В связи с этим изучены реакции NH-оксазиридинов с аминометилирующими реагентами. Оказалось, что ожидаемые аминометиллоксазиридины не образуются при взаимодействии 3,3-диметил- и 3-метил-3-этилоксазиридинов (I и IV) с бис(диметиламино)метаном и метоксиметилморфолином, которые легко аминометилируют диазиридины [10], а также с бис(морфолино)метаном (CH_2Cl_2 или C_6H_6 при 20°C). Во всех этих случаях наблюдаются выделение газа из реакционных смесей и исчезновение их окислительной активности, что свидетельствует о раскрытии оксазиридинового цикла. В реакции оксазиридина I зафиксировано образование гидразонов V (по ПМР и УФ спектрам реакционной смеси) и VI (по спектрам ПМР остатка после удаления растворителя). Гидразон VI получается также в результате реакции оксазиридина IV с метоксиметилморфолином. Возможный путь к гидразонам — через промежуточные аминометиллоксазиридины A по схеме внутримолекулярного аминирования, предложенной для образования диазиридина [11]:

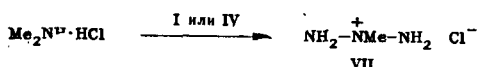


Вместе с тем малый выход гидразонов V и VI и выделение газа в ходе реакций позволяют предположить, что используемые третичные амины $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{X}$ выступают по отношению к NH-оксазиридинам не как аминометилирующие реагенты, а, главным образом, как N-нуклеофилы. Согласно [12], при этом возможно образование промежуточных илидов Б, которые, по-видимому, разлагаются с образованием динида и, далее, азота. Кроме того, возможна перегруппировка илидов Б в соответствующие гидразины В — предшественники полученных гидразонов V и VI.



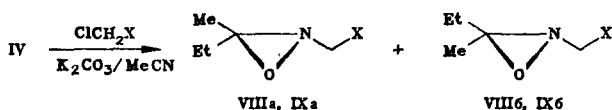
С целью затруднения непосредственного иминирования под действием оксазиридинов в качестве аминометилирующих реагентов использованы метилениминиевые соли. Однако реакциями оксазиридинов I и IV с $\text{Me}_2\text{N}^+\text{=CH}_2\text{Cl}^-$ (MeCN при 20°C) вместо ожидаемых солей оснований Манниха с выходом 15–20% получен диметилтриазанний хлорид (VII), идентифицированный с описанным в работе [13]. Его образование можно объяснить двукратным аминированием диметиламина, выделяющегося при гидролизе метилениминиевой соли под действием

следов воды в реакционной смеси*, NH-оксазиридинами, которые являются активными аминирующими реагентами по отношению к аминам [14]:



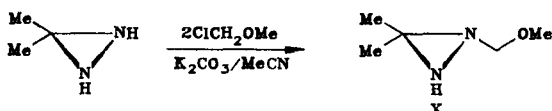
Реакции оксазиридинов I и IV с $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{Cl}^-$ в присутствии акцептора кислоты приводят к смеси гидразона VI и бис(морфолино)метана. Образование последнего объясняется гидролизом метилениминиевой соли. Как и в описанном выше случае, гидразон VI может получаться через промежуточный аминометилксазиридин А либо путем аминирования морфолина, образующегося при гидролизе метилениминиевой соли и последующей конденсации с CH_2O . Для превращения по последнему пути достаточно наличия следов влаги. Поэтому нельзя сделать однозначный выбор между этими возможными схемами.

Для устранения гидролиза и предполагаемого внутримолекулярного аминирования на стадии аминометильного производного А использованы слабонуклеофильные имидометилирующий и алкоксиметилирующий реагенты, под действием которых из оксазиридина IV гладко образуются желаемые производные:



VIII X=фталимидо, IX X=OMe

Аналогично получен неизвестный ранее N-метоксиметилдiazиридин (X), причем даже под действием избытка хлордиметилового эфира происходит только моноалкилирование:



На примере соединений IX и X показано, что алкоксиметилзамещенные оксазиридины и диазиридины не вступают в реакции аминометилирования. Оксазиридин IX не взаимодействует с фталимидом (в MeOH, 3 сут при 20°C), а диазиридин X — с имидазолом (в MeCN, 2 ч кипячение, затем 12 ч при 20°C), которые легко реагируют с обычными алкоксиметилaminaми. Так, например, метоксиметилморфолин с фталимидом дает N-морфолинометилфталимид (XI) с выходом 84%. Известно, что при нагревании алкоксиметиламинов со спиртами происходит обмен алкоксильной группы [15]. Однако для соединений IX и X не наблюдается обмена с CD_3OD (для оксазиридина IX — 5 сут при 20°C; для диазиридина X — в присутствии CD_3COOD 6 ч кипячение, затем 12 ч при 20°C). Таким образом, запрет реакции аминометилирования распространяется на все трехчленные азотистые гетероциклы — азиридины, диазиридины и оксазиридины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР измерены на приборе Bruker-WM-400 (внутренний стандарт TMS). Температуру плавления определяли на столике Boetius PHMK 0,5.

3,3-Диметилксазиридин (I) и 3-метил-3-этилкаксиридин (IV) получали из соот-

* Синтез оксазиридинов проводили в гетерофазной системе вода—органический растворитель [14] и растворы продуктов реакции сушили MgSO_4 , который не обеспечивает подиой осушки.

ветствующих кетонов по методике [14]. Растворы продуктов в CH_2Cl_2 или Et_2O сушили MgSO_4 . Содержание оксазиридина здесь и далее определяли йодометрическим титрованием. Спектр ПМР оксазиридина I (толуол- D_8): 0,86 и 1,02 (уш. с. Me); 3,0 м. д. (уш. с. NH). Спектр ПМР оксазиридинов IV (CDCl_3) (смесь диастереомеров, 1:1): 0,94 и 0,98 (т, β -Me, $^3J=7,5$ Гц); 1,40 и 1,56 (с, 3-Me); 1,66 (м, CH_2 , $^2J_{\text{AB}}=11,0$ Гц); 1,79 (к, CH_2 , $^2J_{\text{AB}}=0,4$ Гц); 3,51 и 3,63 м. д. (уш. с. NH).

3,3-Диметил-2-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)оксазиридин (II). Упаривали 125 мл раствора оксазиридина I в CH_2Cl_2 до объема 2 мл и разбавляли 20 мл абсолютного Et_2O . К полученному раствору, содержавшему 8,05 ммоль оксазиридина, добавляли раствор 1,2 г (8,1 ммоль) хлорала или 1,34 г (8,1 ммоль) хлораль-гидрата в 5 мл абс. Et_2O . Смесь выдерживали 2 сут при -10°C , эфир удаляли в вакууме. Остаток — прозрачное зеленоватое масло — вакуумировали при периодическом охлаждении до полной кристаллизации. Выход 1,1 г (62%), $T_{\text{пл}}$ 63—65°C (из гексана). Спектр ПМР (C_6D_6) (один диастереомер): 1,08 и 1,12 (с, Me); 1,63 (уш. с. OH); 4,78 м. д. (с, CH). Найдено: С 27,3; Н 3,5; N 6,3%. $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$. Вычислено: С 27,2; Н 3,4; N 6,4%.

3,3-Диметил-2-(1-оксиэтил)оксазиридин (III). Упаривали раствор 12 ммоль оксазиридина I в 125 мл CH_2Cl_2 до объема 1 мл и добавляли при 0°C к 1,8 г (40 ммоль) свежеперегнанного ацетальдегида. Смесь охлаждали до -78°C , выдерживали 2 ч при этой температуре, затем сутки при -10°C . Аддукт кристаллизуется в виде бесцветных кристаллов. Избыток ацетальдегида удаляли в вакууме при температуре $-70 \dots -50^\circ\text{C}$, после чего постепенно повышали температуру до 20°C , не допуская плавления. Выход 0,8 г (56%), $T_{\text{пл}}$ 28—30°C, один диастереомер IIIa, охарактеризован по спектру ПМР (толуол- D_8 , -40°C): 0,85 и 1,11 (к, 3-Me, $^4J=0,6$ Гц); 1,14 (д, β -Me, $^3J=5,9$ Гц); 4,01 (к, CH); 5,68 м. д. (уш. с. OH). После установления равновесия $\text{IIIa} \rightleftharpoons \text{IIIb}$ (1:1) сигналы второго диастереомера IIIb: 1,28 и 1,29 (к, 3-Me, $^4J=0,6$ Гц); 1,54 (д, β -Me, $^3J=5,9$ Гц); 4,05 (к, CH); 5,65 м. д. (уш. с. OH).

Реакция оксазиридина I с бис(диметиламино)метаном. Добавляли 0,03 г (0,3 ммоль) бис(диметиламино)метана при 20°C к раствору 0,27 ммоль оксазиридина I в 3 мл CD_2Cl_2 . После перемешивания из реакционной смеси начинает выделяться газ. Через 3 ч в спектре ПМР наблюдаются сигналы гидразона V [2,75 (с, Me_2N); 6,06 м. д. (уш. с. CH_2)] и исходного бис(диметиламино)метана в молярном соотношении 1:3. После разбавления реакционной смеси 50 мл гептана в УФ спектре наблюдается полоса с λ_{max} 242 нм. По ПМР и УФ спектрам продукт реакции идентичен заведомому образцу гидразона.

Реакция оксазиридина I с бис(морфолино)метаном. Добавляли 0,056 г (0,3 ммоль) бис(морфолино)метана к раствору 0,27 ммоль оксазиридина I в 3 мл CH_2Cl_2 . После перемешивания из реакционной смеси выделяется газ. Через 5 ч растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в CDCl_3 . В спектре ПМР полученного раствора наблюдаются сигналы гидразона VI (см. ниже) и исходного бис(морфолино)метана, взятых в молярном соотношении 1:6.

Реакция оксазиридина I с метоксиметилморфолином проведена аналогично предыдущей. В спектре ПМР раствора остатка в CDCl_3 наблюдаются сигналы гидразона VI, метоксиметилморфолина и бис(морфолино)метана, взятых в молярном соотношении 1:3:1.

Реакция оксазиридина IV с метоксиметилморфолином. Упаривали 50 мл раствора оксазиридина IV в Et_2O до объема 1 мл и разбавляли 10 мл абс. C_6H_6 . К полученному раствору, содержавшему 3,5 ммоль оксазиридина IV, добавляли при перемешивании 0,4 г (3 ммоль) метоксиметилморфолина. Смесь выдерживали сутки при 10°C , бензол удаляли в вакууме. Из остатка (желтое масло) выделяется газ. После дополнительного выдерживания в течение недели при -10°C и вакуумирования до прекращения выделения газа остаток содержит (по спектру ПМР в CDCl_3) гидразон VI и бис(морфолино)метан, взятые в молярном соотношении 2:3.

Реакция оксазиридина I с хлоридом N,N-диметилметиленимония. Упаривали 100 мл раствора оксазиридина I в CH_2Cl_2 до объема 2 мл и разбавляли 10 мл абс. MeCN. Полученный раствор, содержавший 6,75 ммоль оксазиридина, добавляли при перемешивании и охлаждении (0°C) к суспензии 0,3 г (3,2 ммоль) метилениминиевой соли в 20 мл абс. MeCN. Через 3 мин вся соль растворяется, через 5—7 мин выделяется кристаллический осадок. Перемешивание продолжали 2 ч, осадок отфильтровывали и кристаллизовали из смеси ацетона и спирта (4:1). Получено 0,07 г (20% на соль) хлорида триазания VII. $T_{\text{разл}}$ 132—135°C (ср. [13]). Согласно йодометрическому

титрованию содержание основного вещества не менее 97%. Спектр ПМР (CD_3OD): 3,48 (с, Me_2N); 6,37 м. д. (уш. с, NH_2) (ср. [13]). Найдено: С 21,5; Н 9,3; N 37,7%. $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{ClN}_3$. Вычислено: С 21,5; Н 9,0; N 37,6%.

Реакция оксазиридина IV с хлоридом N,N-диметилметилениммония проведена аналогично предыдущей. Из 8 ммоль оксазиридина IV и 0,3 г (3,2 ммоль) метиленимниевой соли получено 0,04 г (11% на соль) хлорида триазания VII, $T_{\text{разл}}$ 130—132 °С.

Реакция оксазиридина IV с хлоридом метиленморфолина. Раствор 10 ммоль оксазиридина в 150 мл CH_2Cl_2 добавляли по каплям при перемешивании к суспензии 2,2 г (16 ммоль) метиленимниевой соли и 2,2 г (16 ммоль) K_2CO_3 в 30 мл абс. CH_2Cl_2 . Перемешивание продолжали 5 ч, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, остаток перегоняли. Получено 0,6 г (93% на оксазиридин) гидразона VI, $T_{\text{кип}}$ 45—46 °С (5 мм рт. ст.) (ср. [16]) [спектр ПМР (CDCl_3): 3,03 (т, NCH_2 , $^3J=5,0$ Гц); 3,85 (т, OCH_2); 6,53 и 6,37 (AB, CH_2 , $^2J_{\text{AB}}=11,0$ Гц)] и 0,7 г бис(морфолино)метана, $T_{\text{кип}}$ 103—105 °С (5 мм рт. ст.).

3-Метил-2-(N-фталимидометил)-3-этилоксазиридин (VIIIa,6). Перемешивали 6,8 ммоль оксазиридина IV, 1,0 г (5,1 ммоль) хлорметилфталимида и 0,8 г (6,8 ммоль) K_2CO_3 в 50 мл абс. MeCN 2 сут при 20 °С. Раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Выход 1,05 г (60%), $T_{\text{пл}}$ 150—160 °С, смесь диастереомеров. Спектр ПМР (CDCl_3): диастереомера VIIIa: 0,96 (т, $\beta\text{-Me}$, $^3J=7,9$ Гц); 1,64 и 1,71 (м, CCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=14,0$ Гц); 1,73 (с, 3-Me); 4,55 и 4,93 (AB, NCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=13,4$ Гц); 7,8 м. д. (м, C_6H_4); диастереомера VIIIb: 1,23 (т, $\beta\text{-Me}$, $^3J=7,9$ Гц); 1,98 и 2,02 (м, CCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=14,0$ Гц); 1,44 (с, 3-Me); 4,55 и 4,84 (AB, NCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=13,4$ Гц); 7,8 м. д. (м, C_6H_4). Соотношение диастереомеров VIIIa:VIIIb ~2:1. Найдено: С 63,5; Н 5,6; N 11,3%. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено: С 63,4; Н 5,7; N 11,4%.

3-Метил-2-метоксиметил-3-этилоксазиридин (IXa,6). Перемешивали 11 ммоль оксазиридина IV, 0,95 г (12 ммоль) хлордиметилового эфира и 1,8 г (12 ммоль) K_2CO_3 в 50 мл абс. MeCN 10 ч при 20 °С. Раствор фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, остаток перегоняли. Выход 0,95 г (66%), $T_{\text{кип}}$ 55—56 °С (10 мм рт. ст.), смесь диастереомеров. Спектр ПМР (CDCl_3): диастереомера IXa: 0,97 (т, $\beta\text{-Me}$, $^3J=7,6$ Гц); 1,66 и 1,75 (м, CCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=13,9$ Гц); 1,51 (с, 3-Me); 3,99 и 4,51 (AB, NCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=11,0$ Гц); 3,53 м. д. (с, MeO); диастереомера IXb: 1,12 (т, $\beta\text{-Me}$, $^3J=7,6$ Гц); 1,77 и 1,84 (м, CCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=13,9$ Гц); 1,45 (с, 3-Me); 4,01 и 4,58 (AB, NCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=11,0$ Гц); 3,53 м. д. (с, MeO). Соотношение диастереомеров IXa:IXb ~5:4. Найдено: С 55,2; Н 10,2; N 9,7%. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено: С 55,0; Н 10,0; N 10,7%.

3,3-Диметил-1-(метоксиметил)диазиридин (X)*. Раствор 2,27 г (28 ммоль) хлордиметилового эфира в 10 мл абс. MeCN добавляли по каплям при охлаждении (13 °С) и перемешивании к раствору 1,01 г (14 ммоль) 3,3-диметилдиазиридина и 3,9 г (28 ммоль) K_2CO_3 в 40 мл абс. MeCN. Смесь перемешивали 4 ч и оставляли на 12 ч при 20 °С, затем фильтровали, удаляли растворитель в вакууме, остаток перегоняли. Выход 0,88 г (54%), $T_{\text{кип}}$ 47—48 °С (12 мм). Спектр ПМР (CD_3OD): 1,34 и 1,38 (с, 3-Me); 3,45 (с, MeO); 3,84 и 4,21 м. д. (AB, NCH_2 , $^2J_{\text{AB}}=9,0$ Гц). Найдено: С 52,3; Н 9,8; N 24,2%. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено: С 52,2; Н 9,6; N 24,3%.

N-(Морфолинометил)фталимид (XI). К раствору 0,3 г (2 ммоль) фталимида в 15 мл абс. MeOH добавляли 0,27 г (2 ммоль) метоксиметилморфолина, выдерживали сутки при 20 °С, растворитель удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из ацетона. Выход 0,42 г (84%), $T_{\text{пл}}$ 117—119 °С (ср. [16]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотой А. Б., Дьяченко О. А., Атовмян Л. О., Шустов Г. В., Денисенко С. Н., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 11, с. 2441.
2. Костяновский Р. Г., Алекперов Р. К., Кадоркина Г. К., Червин И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1987, № 11, с. 2523.
3. Костяновский Р. Г. ДАН, 1961, т. 139, с. 877.
4. Костяновский Р. Г., Быстров Б. Ф. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, № 8, с. 1488.
5. Шмитц Э. Трехчленные циклы с двумя гетероатомами. Л.: Мир, 1970, с. 152.
6. Дудинская А. А., Бова А. Е., Хмельницкий Л. И., Новиков С. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 7, с. 1523.

* Синтез осуществлен О. Г. Набиевым.

7. Костяновский Р. Г., Захаров К. С., Зарипова М., Рудченко В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 4, с. 875.
8. Трапенциер П. Т., Калвиньш И. Я., Лиепиньш Э. Э., Лукевиц Э. Я., Бреманис Г. А., Еремеев А. В. ХГС, 1985, № 6, с. 774.
9. Костяновский Р. Г., Панышин О. А., Папоян Т. З. ДАН, 1967, т. 177, с. 1099.
10. Набиев О. Г., Шахгельдиев М. А., Червин И. И., Костяновский Р. Г. ДАН, 1985, т. 284, с. 872.
11. Schmitz E., Ohme R. Tetrah. Lett., 1965, N/23, p. 1857.
12. Hata Y., Watanabe M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 6671.
13. Giordano T. J., Palenik G. T., Sisler H. N. Inorg. Chem., 1976, vol. 15, p. 751.
14. Schmitz E., Ohme R., Schramm S. Chem. Ber., 1964, Bd 97, S. 2521.
15. Мизуч К. Г., Лапина Р. А. ЖОрХ, 1953, т. 23, с. 1512.
16. Zinner G., Böhlke H., Klegel W. Arch. Pharm., 1966, Bd 299, S. 245.

Институт химической физики
АН СССР, Москва 117977

Поступило 16 VII 1986
После переработки 17 II 1987

УДК 547.875:793.6:541.63:543.422.25

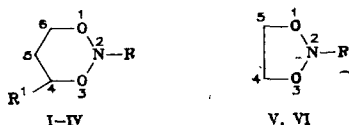
И. И. Червин, В. С. Носова, В. Ф. Рудченко,
В. И. Шевченко, Р. Г. Костяновский

СТЕРЕОХИМИЯ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ NH- И N-ДИМЕТИЛКАРБАМОИЛДИАЛКОКСИ- АМИНОВ*

На основании данных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N установлено, что пергидро-1,3,2-диоксазин имеет конформацию кресло с экваториальной ориентацией протона NH, барьер инверсии атома N $\Delta G^\ddagger = 21,9$ ккал/моль. Преимущественный конформер его 4-метильного производного имеет конфигурацию 2*e*,4*e*. Для этих соединений найдены стереоспецифические КССВ $^4J_{e-\text{HCONH}-e}$, $^3J_{^{13}\text{CONH}-e}$ и $^3J_{^{15}\text{NCONH}-e}$. 1,3,2-Диоксазолидин имеет конформацию «изогнутый конверт» с аксиальной ориентацией протона NH, для него найдена стереоспецифичная КССВ $^4J_{e-\text{HCONH}-e}$ и показана неизменность спектра ПМР при 170 °C.

Ранее показано повышение конфигурационной стабильности атома азота в 2-трет-алкил-1,3,2-диоксазолидинах [3] и пергидро-1,3,2-диоксазинах [4] по сравнению с ациклическими диалкоксияминами [5]. В связи с этим появилась перспектива реализации конформационно и конфигурационно жестких циклических систем подобного типа даже при наличии π -электроноакцепторных N-ацильных заместителей.

В настоящей работе методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N изучена стереохимия и конфигурационная стабильность циклических NH-диалкоксияминов: пергидро-1,3,2-диоксазинов (I, II) и 1,3,2-диоксазолидина (V), а также их 2-диметилкарбамоильных производных (III, IV, VI).



I, II, V R=H, III, IV, VI R=Me₂NCO; I, III R¹=H, II, IV R¹=Me

Параметры спектров ПМР соединений I—IV получены с помощью двойного гомоядерного резонанса и с учетом соотношения КССВ: $aa(11-12 \text{ Гц}) > ae(3-5 \text{ Гц}) > ee(1-2 \text{ Гц})$ для 2-трет-алкилпергидро-1,3,2-диоксазинов [3] и 1,3-диоксанов [8] (табл. 1, 2, рис. 1), а диоксазолидина V — ЭВМ-анализом (табл. 1, 2, рис. 2). 2-трет-Алкилпергидро-1,3,2-диоксазины в кристалле и растворе имеют конформацию кресло с экваториальной ориентацией заместителей в положениях 2 и 4 [4]. Сходство параметров спектров ЯМР ^1H и ^{13}C диоксазинов I—IV (табл. 1—3) и N-трет-алкилзамещенных [4] свидетельствует о конформации кресло соединений I—IV. Экваториальная ориентация протона NH в оксазине I подтверждается тем, что по спектрам ЯМР ^1H (табл. 2) и ^{13}C (табл. 3) наблюдаются дальние КССВ изохронных протонов 4*e*-H и 6*e*-H и атомов углерода C₍₄₎ и C₍₆₎ с протоном NH.

По спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C при 25 °C 4-метильного производного оксазина I наблюдаются конформеры с экваториальной 1*e* и аксиальной 1*a* ориентацией NH в соотношении 5:1 (табл. 1—3, рис. 1). Значения вицинальных КССВ протона 4-H $^3J_{4,5a} = 11,7$ Гц для конформеров

* Сообщение 58 серии «Асимметрический азот», сообщение 57 см. [1], и сообщение 35 серии «Геминальные системы», сообщение 34 см. [2].

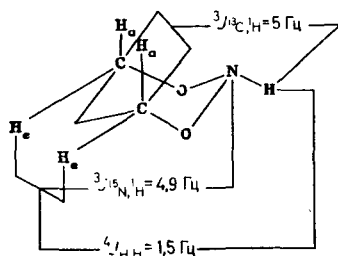
Химические сдвиги (δ , м. д.) протонов соединений I—VI

Структура*	Растворитель	4a-H (6a-H)	4e-H (6e-H)	5a-H	5e-H	Другие
I**	CDCl ₃	4,31 (4,31)	4,08 (4,08)	2,07	1,47	8,24 (2e-H)
IIe	CDCl ₃	4,25 (4,23)	1,16 (Me) (4,08)	1,68	1,45	8,17 (2e-H)
	C ₆ D ₆	4,04 (4,10)	0,95 (Me) (3,77)	1,42	0,79	7,85 (2e-H)
IIa	CDCl ₃	3,91 (3,93)	1,24 (Me) (4,31)	1,91	1,66	7,13 (2a-H)
	C ₆ D ₆	3,17 (3,16)	0,95 (Me) (4,10)	—	—	6,67 (2a-H)
III	C ₆ D ₅ CD ₃		3,94	1,28		2,56 (MeN)
IV	CDCl ₃	4,39 (4,34)	1,23 (Me) (4,22)	1,78	1,52	2,93 (MeN)
Va	CDCl ₃	3,91 (AA')		4,21 (BB')		7,22 (2a-H)
	C ₆ D ₆	3,01 (AA')		3,52 (BB')		6,64 (2a-H)
VI	C ₆ D ₆	3,55 и 4,04 (CH ₂ O, уш. сигн.)				2,43 и 2,62 (MeN)

* Соединения I, IIe, IIa, IV сняты при 400 МГц, III, Va, VI — при 80 МГц.

** Для необогащенного ^{15}N , $\delta_{^{15}\text{N}} = 127,9$ м. д. в сильное поле от H^{15}NO_3 — внешний стандарт.

IIe и IIa (табл. 2, рис. 1) однозначно доказывают экваториальную ориентацию метильного заместителя 4-CH₃ в обоих конформерах.



По спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C конформера IIe, как и для оксазина I, наблюдаются дальние КССВ $^4J_{2e6e} = 1,5$ и $^3J_{^{13}\text{C}_{(6)},2e} = 5,5$ Гц (табл. 2, 3, рис. 2). В случае конформера IIa константа $^3J_{^{13}\text{C}_{(6)},2e}$ отсутствует ($< 0,4$ Гц), а $^4J_{6e2a} = 0,7$ Гц в 2 раза меньше, чем для конформера IIe.

Таблица 2

КССВ протонов (J , Гц) в спектрах ЯМР соединений I—V

Структура	4a, 4e (6a, 6e)	4a, 5a (6a, 5a)	4a, 5e (6a, 5e)	4e, 5a (6e, 5a)	4e, 5e (6e, 5e)	5a, 5e	Другие
I*	-11,72 (-11,72)	11,7 (11,7)	2,7 (2,7)	5,1 (5,1)	2,4 (2,4)	-13,4	1,5 [2e, 4e (6e)]
IIe	6,4 (4a, Me) (-11,2)	11,7 (12,2)	2,7 (2,7)	— (5,4)	— (1,5)	-13,4	1,5 (2e, 6e)
IIa	6,4 (4a, Me) (-12,0)	11,7 (11,2)	2,7 (2,7)	— (4,6)	— (2,7)	-13,4	0,7 (2a, 6e)
III	5,3 (CH ₂ O, CH ₂)						
IV	6,4 (4a, Me) (-11,2)	11,7 (12,2)	2,7 (2,7)	— (5,4)	— (1,5)	-13,4	
Va	-7,2 ($^2J_{AB} = ^2J_{A'B'}$); 8,6 (AA') 7,6 (BB'); 6,1 (AB' = A'B)						0,4 (2a, B)

* ЯМР ^{15}N , $^1J_{^{15}\text{N},1\text{H}} = 64,7$ Гц, $^3J_{^{15}\text{N},4e(6e)} = 4,9$ Гц.

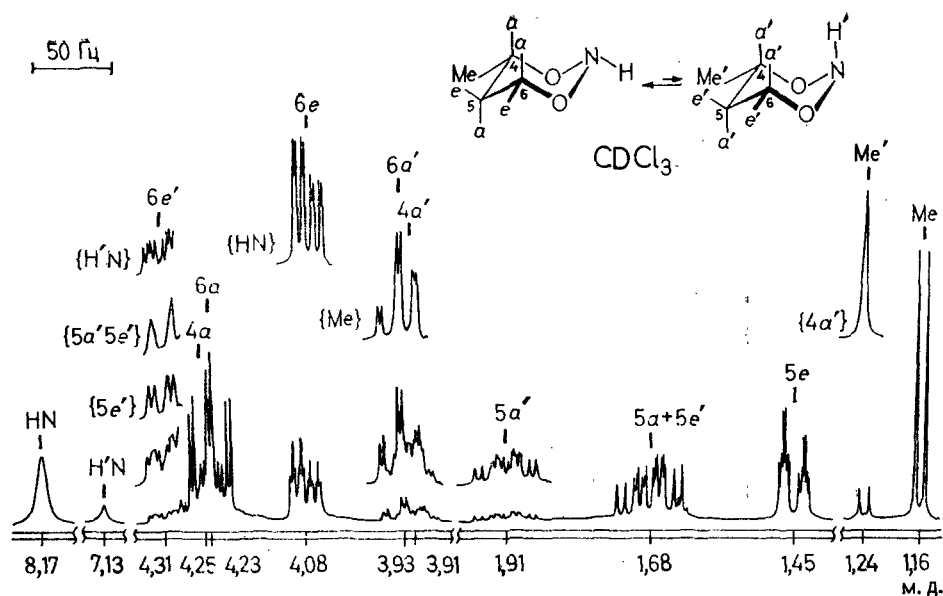


Рис. 1. Спектры ПМР 4-метилпергидро-1,3,2-диоксазина конформеров IIe и IIa при 400 МГц.

Совпадение дальних КССВ для соединений I и IIe и их различие в случае изомера IIa соответствуют анализу геометрии на молекулярных моделях Дрейднга, из которого следует, что при экваториальной ориентации протона HN возможно спин-спиновое взаимодействие $^4J_{\text{HN}}$ протонов 4e(6e) и HN по типу «W», а при аксиальной — по типу «ковша».

Таблица 3
Параметры спектров ЯМР ^{13}C (100,61 МГц) соединений I—VI

Структура*	δ , м. д. ($^nJ_{^{13}\text{C}, \text{H}}$, Гц)			
	$\text{C}_{(4)}$	$\text{C}_{(5)}$	$\text{C}_{(6)}$	другие
I	69,46 ($^1J=143,3$; a-H; 145,2, e-H) ($^3J=5,0$, 2e)	24,59 ($^1J=124,6$; a-H; 127,6; e-H)	—**	—
IIe	74,82 ($^1J=144,7$)	31,98 ($^1J=124,5$)	68,72 ($^1J=144,1$; $^2J=5,5$; a-H; $^3J=5,5$; 2e)	19,77 (Me) ($^1J=126,3$)
IIa	76,43 ($^1J=144,6$)	30,57 ($^1J=125,7$)	70,37 ($^1J=144,1$)	19,72 (Me) ($^1J=126,3$)
III	70,33 ($^1J=145,3$)	24,02 ($^1J=126,9$)	—**	36,45 и 36,82 (MeN) ($^1J=137,9$ и 139,2), 158,7 (C=O) ($^3J=3,6$)
IV	76,42 ($^1J=146,3$; $^2J=6,1$; 5a и 5e)	31,83 ($^1J=125,7$)	69,76 ($^1J=145,3$; $^2J=4,9$; 5e)	19,93 (MeC) ($^1J=126,9$), 36,21 и 36,74 (MeN) ($^1J=139,2$), 158,7 (C=O) ($^3J=3,6$)
Va	68,95 ($^1J=150,8$; $^2J<0,5$)			
VI	68,32 ($^1J=152,6$)			36,09 и 36,74 (MeN) ($^1J=138,9$)

* Спектры соединений IV, VI получены в C_6D_6 , остальных — в CDCl_3 ; приведены только идентифицированные дальние константы.

** Совпадает с $\text{C}_{(4)}$.

Известно что для шестичленных циклов в конформации кресла ${}^4J_{ee}$ (по «W») $> {}^4J_{ea}$ и ${}^4J_{aa}$ («ковш») [8, 9], поэтому можно считать, что наблюдаемые КССВ ${}^4J_{4e(6e),HN}=1,5$ Гц (для I), ${}^4J_{6e,HN}=1,5$ Гц (для II) (табл. 2) соответствуют КССВ конформеров с экваториальной ориентацией HN. Это подтверждается наблюдением ССВ атомов $C_{(4),(6)}$ в соединении I и $C_{(6)}$ в конформере II с протоном HN ${}^3J_{13C,HN}=5,0$ и $5,5$ Гц соответственно (табл. 3). Согласно расчетной зависимости ${}^3J_{13C,HN}$ от двугранного угла $\theta_{ССН}$ для пропана максимальное значение ${}^3J_{13C,HN}=8,8$ Гц соответствует $\theta=180^\circ$ (транс-ориентация), а минимальное значение ${}^3J_{13C,HN}\sim 0$ Гц — $\theta=90^\circ$ (гош-ориентация) [10]. Анализ диоксазинов I, IIe и IIa показывает, что при экваториальной ориентации HN $\theta_{СОНН}\sim 180^\circ$ (транс), а при аксиальной — $\theta_{СОНН}\sim 60-70^\circ$ (гош).

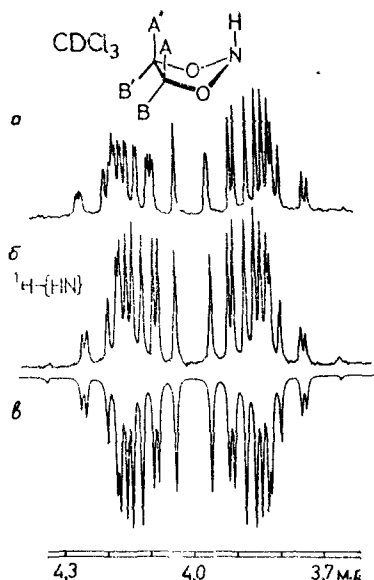
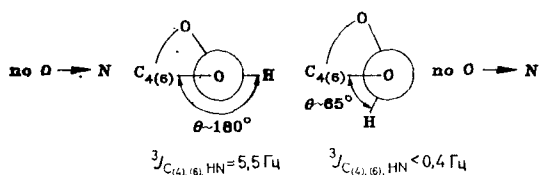


Рис. 2. Спектры ПМР 1,3,2-диоксазидина V при 80 МГц: а — экспериментальный; б — с подавлением протона HN; в — теоретический.

Кроме того, по спектру ЯМР ${}^{15}\text{N}$ небогатенного диоксазина I наблюдается дальняя КССВ ядра ${}^{15}\text{N}$ с протонами $4e,6e$ ${}^3J_{15N,HN}=4,9$ Гц (табл. 2). Отсутствие ССВ с протонами $4a,6a$ доказано селективным гетероядерным двойным резонансом при последовательном облучении протонов $4e(6e)$ и $4a(6a)$. По данным анализа на моделях двугранные углы составляют $\theta_{H_2CON}\sim 180^\circ$, $\theta_{H_2CON}\sim 60-70^\circ$. Согласно расчетной зависимости ${}^3J_{15N,HN}$ от двугранного угла $\theta_{НСН}$ для этиламина [10], максимальное значение ${}^3J_{15N,HN}$ должно быть при $\theta_{НСН}=180^\circ$. Поэтому наблюдаемое значение ${}^3J_{15N,HN}$ также, по-видимому, свидетельствует в пользу экваториальной ориентации HN. Однако однозначное определение конформации по этой КССВ возможно только при сопоставлении ее значений для обоих конформеров. Из-за низкой концентрации образца II и малой заселенности аксиального конформера не удалось измерить спектры ЯМР ${}^{15}\text{N}$ конформеров IIe и IIa.

Дополнительным критерием для определения ориентации протона HN может служить величина сдвига, индуцированного ароматическим растворителем (СИАР-эффект) (табл. 4). Для конформера IIa значения $\Delta\delta$ максимальны для протонов HN, $4a,6a$, подход молекул бензола к которым не экранируется неподеленными парами электронов атомов N и O. В противоположность этому, в случае конформера IIe и пергидрооксазина (экваториальная ориентация N-заместителя доказана в работе [4]) максимальное значение $\Delta\delta$ наблюдается только для $5e$, единственного протона, к которому возможен беспрепятственный подход бензола.

Спектры ПМР диоксазина I в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ и CD_3OD не изменяются при охлаждении до -80°C , что можно объяснить как малой заселенностью конформера с аксиальной ориентацией протона HN, так и быстрой конверсией цикла I, если предположить, что барьер конверсии меньше, чем для 1,3-диоксазина ($\Delta G^\ddagger=9$ ккал/моль при -73°C) [11]. Следует отметить, что заселенность аксиального конформера IIa повышается в

СИАР-эффект, $\Delta\delta = \delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{C}_6\text{D}_6}$, м. д.

Структура	4a (6a)	4e (6e)	5a	5e	HN
VII* [4]	0,18 (0,18)	0,28 (0,28)	0,32	0,69	
IIe	0,21 (0,13)	0,21 (Me) (0,31)	0,26	0,66	0,32
IIa	0,74 (0,77)	0,29 (Me) (0,21)			0,46
Va	0,9 (AA')		0,69 (BB')		0,58

* Метил-2- (дигидро-1,3,2-диоксазин-2-ил) изобутират.

полярных растворителях [IIa:IIe, 1:10 (в C_6D_6), 1:5 (в CDCl_3) и 1:3 (в CD_3OD и CD_3CN)], что объясняется, по-видимому, понижением энергии неподеленных электронных пар гетероатомов при сольватации и, следовательно, уменьшением их дестабилизирующего взаимодействия. Таким образом, предпочтительная экваториальная ориентация заместителей при атоме азота в пергидро-1,3,2-диоксазинах не зависит от объема заместителя при нем. В пергидродиоксазинах угол изгиба цикла по оси 0(1) ... 0(3) увеличен на $\sim 20^\circ$ по сравнению с циклогексаном [4], что обусловлено отталкиванием неподеленных электронных пар атомов N и O и $n \rightarrow \sigma^*$ -взаимодействиями. Это приводит к сильному стерическому *син*-аксиальному дестабилизирующему взаимодействию между протонами цикла и N-заместителем даже при его минимальном объеме (HN). По-видимому, предпочтительная заселенность экваториальных конформеров, как и в случае тетрагидро-1,2-оксазина [12], обусловлена меньшим дестабилизирующим взаимодействием неподеленных электронных пар атомов N и O по сравнению с аксиальными конформерами. Исходя из вышесказанного можно предполагать, что в карбамоильных производных III, IV заместитель при атоме азота также находится в экваториальной ориентации.

В случае 1,3,2-диоксазолидина V спектр типа AA'BB' протонов цикла (табл. 1, 2, рис. 2), а также изохронность атомов углерода $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(5)}$ (табл. 3) позволяют предполагать, что пятичленный цикл имеет конформацию «изогнутый конверт». Из анализа на моделях можно принять, что химические сдвиги протонов 4-Н и 6-Н в конформерах IIa и IIe и протонов цикла V в основном определяются влиянием неподеленных электронных пар атомов O, причем ориентация их по отношению к смежным протонам в пяти- и шестичленном циклах близка. Это подтверждается обращением химических сдвигов протонов 6a и 6e в конформерах IIe и IIa и близостью значений химических сдвигов протонов 6a (3,93), 6e (4,31 м. д.) в IIa и протонов A (3,91) и B (4,21 м. д.) в спектре соединения V, а также HN (7,13 в IIa и 7,22 м. д. в V) (табл. 1). В случае диоксазолидина V наблюдается больший СИАР-эффект для протонов AA' по сравнению с BB', а для протона HN — сходный с наблюдаемым для конформера IIa (табл. 4). Это свидетельствует об аксиальной ориентации протонов AA' и HN, что подтверждается близкими значениями КССВ $^4J_{4e(5e)2a} = 0,4$ Гц в V и $^4J_{6e2a} = 0,7$ Гц в IIa (табл. 2, рис. 2) и отсутствием КССВ $^3J_{13C,HN}$ в спектре ^{13}C диоксазолидина V, как и в случае диоксазина IIa (табл. 3). Последнее согласуется с анализом молекулы V на моделях, согласно которому $\theta_{\text{сонH}} \sim 90^\circ$ при аксиальной ориентации протона HN и $\theta_{\text{сонH}} \sim 150^\circ$ при экваториальной ориентации. Таким образом, 1,3,2-диоксазолидин V имеет конформацию «изогнутый конверт» с аксиальной ориентацией протона HN, которая характерна и для HN-изоксазолидинов, судя по данным фотоэлектронной спектроскопии [12].

Энергетические параметры заторможенного амидного вращения и инверсии атома азота в соединениях I, III—VI

Соединение*	Растворитель	Набл. группа	($\Delta\nu_i$, Гц)	T_c , °C	k , с ⁻¹	$\Delta G_{вр}^{\neq} \pm 0,3^{**}$, ккал/моль (25°)	$\Delta G_{ин}^{\neq} \pm 0,3^{**}$, ккал/моль (25°)
I	DMCO-D ₆	CH ₂ O	43 (11,23)	160	113,3	—	21,9
III	C ₆ D ₅ CD ₃	Me ₂ N CH ₂ O	5,8 93	14 -64	12,88 208,23	15,3 —	— 9,8
IV	C ₆ D ₅ CD ₃	Me ₂ N	6,4	12	14,21	15,1	—
V	Ph ₂ O	Спектр не изменяется при нагревании до 170 °C					~ 28
VI	C ₆ D ₅ CD ₃	Me ₂ N CH ₂ O	14,4 32,0	53 44	31,97 71,04	16,9 —	— 15,9

* Соединение I — при 400 МГц; III, IV, VI — при 80 МГц; V — при 60 МГц.

** Определены, как в работах [6, 7].

Методом динамического ЯМР исследованы заторможенные процессы в соединениях I—VI. Для карбамоильных производных III, IV, VI удалось расчлнить процессы заторможенного амидного вращения и инверсии атома азота (табл. 5), как и в случае ациклических аналогов Me₂N—CON(OR)OR' ($\Delta G_{вр}^{\neq} \sim 13$ —14, $\Delta G_{ин}^{\neq} \sim 10$ ккал/моль) [6]. Повышение $\Delta G_{вр}^{\neq}$ в соединениях III, IV, VI по сравнению с ациклическими N,N-диалкоксимочевинами согласуется с повышением s-характера неподеленной электронной пары атома азота при переходе от шести- к пятичленному азотистому гетероциклу [13]. На основании этих данных, а также повышения $\Delta G_{ин}^{\neq}$ атома азота при переходе от ациклических алкоксиаминов R₂NOR ($\Delta G_{ин}^{\neq} \sim 10$ —11 ккал/моль [5]) к циклическим (CH₂)_nONR (при n=4 $\Delta G_{ин}^{\neq} \sim 13$ ккал/моль, при n=3 $\Delta G_{ин}^{\neq} \sim 15$ ккал/моль) [13] и N-алкокси-1,2-оксазолидинам ($\Delta G_{ин}^{\neq} \sim 28$ ккал/моль) [14], можно было ожидать повышения конфигурационной устойчивости атома азота в соединениях I и, особенно, V по сравнению с ациклическими N,N-диалкоксиаминами ($\Delta G_{ин}^{\neq} \sim 20$ ккал/моль) [15]. Оказалось, что $\Delta G_{ин}^{\neq}$ атома азота в цикле I (табл. 5) только на ~1,5 ккал/моль выше, чем в RO(R'O)NH [15]. Не исключено, что незначительность этого различия связана с вкладом протонного обмена HN при 160 °C, хотя при 100 °C обмен HN однозначно исключается наличием дальней КССВ ⁴J_{4e(6e)}NH (табл. 2). К сожалению, при более высоких температурах контроль этой КССВ невозможен из-за уширения сигналов. В случае соединения V слияние сигналов протонов цикла не достигается при 170 °C (табл. 5). Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению образца. Сохранение анизохронности протонов цикла при 170 °C показывает, что в 1,3,2-диоксазолидине V $\Delta G_{ин}^{\neq} > 25$ ккал/моль. При переходе от 2-диметилкарбамоилпергидро-1,3,2-диоксазина (III) к 2-диметилкарбамоил-1,3,2-диоксазолидину (VI) $\Delta G_{ин}^{\neq}$ повышается на 6,1 ккал/моль, а в случае 2Н-пергидро-1,3,2-диоксазина $\Delta G_{ин}^{\neq} = 21,9$ ккал/моль (табл. 5). На основании этого можно оценить инверсионный барьер азота в диоксазолидине V, $\Delta G_{ин}^{\neq} \sim 28$ ккал/моль. Другими словами, по конфигурационной устойчивости 1,3,2-диоксазолидин V сопоставим с N-алкокси-1,2-оксазолидинами [14]. Возможность возникновения геминальной анизохронности протонов цикла в соединениях I, V за счет медленной в шкале времени ЯМР конверсии цикла исключается тем, что по спектрам ПМР соединений I и V установлено отсутствие быстрого обмена протона HN в D₂O и CD₃OD. Только добавление водного раствора КОН к растворам I и V в CD₃OD приводит к обмену HN. При этом мультиплетные сигналы протонов цикла I при 20 °C трансформируются

в триплет (CH_2O) и квинтет (CSCH_2C), а спектр AA'BB' протонов цикла V — в синглет. Из этого следует, что наблюдаемая по спектрам ПМР геминальная анизохронность протонов цикла обусловлена медленной инверсией атома азота (табл. 1, 2, 5).

Таким образом, соединения I и V являются первыми примерами циклических N,N-диалкоксиаминов с фрагментом O—N—O , включенным в цикл, для которых удалось определить экспериментально и оценить барьер инверсии атома азота (табл. 5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР измерены на спектрометрах фирмы Bruker WM-400 (^1H 400,13, ^{13}C 100,61, ^{15}N 40,53 МГц); WP-80-SY и Jeol C-60-NL, внутренний стандарт ТМС. Теоретический спектр протонов цикла соединения V рассчитан в условиях развязки от протона NH по программе PANIC на компьютере ASPECT-2000. Энергетические параметры заторможенного амидного вращения и инверсии атома азота определены, как в работах [6, 7]. Синтез соединений I, III, VI описан в работе [16].

2-Диметилкарбамоил-4-метилпергидро-1,3,2-диоксазин (IV) получают по методике [16]. Раствор 6,2 г (41,9 ммоль) 1,1-диметокси-3,3-диметилмочевины (см. [16]) и 0,05 г *p*-TsOH в 25 мл 1,3-бутиленгликоля выдерживают 3 сут при 20 °С с периодическим удалением в вакууме (20 мм) метанола, образующегося в реакции. Смесь экстрагируют CCl_4 (4×100 мл), экстракт упаривают в вакууме, остаток перегоняют. Получают 3,24 г (44%) соединения IV, $T_{\text{кип}}$ 117 °С (1 мм рт. ст.), охарактеризованного по спектрам ЯМР (табл. 1—3).

4-Диметилпергидро-1,3,2-диоксазин (II) получают по методике [16]. Раствор 1,53 г (8,8 ммоль) соединения IV, 1,1 г (19,6 ммоль) KOH и 0,1 г триэтилбензил-аммонийхлорида в 3 мл воды выдерживают 1 сут при 20 °С и экстрагируют эфиром (4×40 мл). Экстракт высушивают MgSO_4 , упаривают в вакууме (20 мм) и остаток переконденсируют в вакууме (1 мм рт. ст.) при 20 °С. Получают 0,33 г (36%) соединения II, охарактеризованного по спектрам ЯМР (табл. 1—3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москаленко А. С., Червин И. И., Просяник А. В., Костяновский Р. Г. ХГС, 1988, № 3, с. 324.
2. Варламов С. В., Кадоркина Г. К., Костяновский Р. Г. ХГС, 1988, № 3, с. 390.
3. Рудченко В. Ф., Штамбург В. Г., Насибов Ш. С., Червин И. И., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 9, с. 2181.
4. Золотой А. Б., Дьяченко О. А., Червин И. И., Рудченко В. Ф., Атовмян Л. О., Костяновский Р. Г. ХГС, 1985, № 10, с. 1341.
5. Kostyanovsky R. G., Rudchenko V. F., Shtamburg V. G., Chervin I. I., Nasibov Sh. S. Tetrahedron, 1981, vol. 37, p. 4245.
6. Червин И. И., Носова В. С., Рудченко В. Ф., Шевченко В. И., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 5, с. 1148.
7. Червин И. И., Насибов Ш. С., Рудченко В. Ф., Штамбург В. Г., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 3, с. 544.
8. Самитов Ю. Ю. Спектры ЯМР пространственных изомеров. Казань: изд. Казанск. ун-та, 1978, т. 1, с. 8.
9. Barfield M., Dean A. M., Fallick C. J., Spear R. J., Sternhell S., Westerman P. Y. J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1482.
10. Wasylshen R., Schaefer T. Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 2989.
11. Anderson J. E., Brand J. C. Trans. Faraday Soc., 1966, vol. 6, p. 39.
12. Rademacher P., Freckmann B. Tetrah. Lett., 1978, N 9, p. 841.
13. Lehn J. M. Topics in Current Chemistry. Berlin; Heidelberg; New York: Springer Verlag, 1970, vol. 15, p. 311.
14. Kostyanovsky R. G., Rudchenko V. F., Dyachenko O. A., Chervin I. I., Zolotoy A. B., Atovtmyan L. O. Tetrahedron, 1979, vol. 35, p. 213.
15. Рудченко В. Ф., Игнатов С. М., Червин И. И., Носова В. С., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 5, с. 1153.
16. Рудченко В. Ф., Шевченко В. И., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 7, с. 1685.

УДК 547.338.4'732.07

М. М. Краюшкин, М. А. Калик, В. К. Завьялова, В. С. Богданов

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СУЛЬФИДОВ РЯДА ТИОФЕНА

42*. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ 2-АЛКИЛТИО-
(АЛКИЛСУЛЬФИНИЛ, АЛКИЛСУЛЬФОНИЛ)-3-ТИОФЕНКАРБОНИТРИЛ-
N-ОКСИДОВ

Получены 3-тиофенкарбонитрил-N-оксиды, содержащие в положении 2 алкилтио-, алкилсульфинил-, алкилсульфонильные группы, легко вступающие в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения по связи $C=C$ (стирол, N-фенилмаленинимид) с образованием соответствующих 3,5-дизамещенных изоксазолинов-2.

Использование органических нитрилоксидов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными диполярофилами открывает широкие возможности синтеза самых разнообразных классов моно- и полигетероциклов [2]. Количество стабильных нитрилоксидов, особенно в ряду гетероциклов, весьма ограничено, так как подавляющее большинство их спонтанно димеризуется в фуроксаны; поэтому, как правило, они применяются *in situ*. В работе [3] была показана возможность образования нитрилоксидов ряда тиофена лишь в качестве неустойчивых промежуточных продуктов. Одним из необходимых условий устойчивости ароматических нитрилоксидов является наличие в о-положениях к нитрилоксидной группе заместителей, стерически затрудняющих их димеризацию [4].

В настоящей работе описан синтез некоторых 3-тиофенкарбонитрил-N-оксидов, замещенных в положении 2 метилтио-, метилсульфинил- или метилсульфонильной группами, методом двухфазного окислительного дегидрирования 2-алкилтио(алкилсульфонил)-5-алкил-3-тиофенальдоксимов гипохлоритом натрия по [5]. Исходный 2-метилтио-5-метил-3-тиофенальдоксим (I) получен обычным способом из соответствующего альдегида [6] и существует по данным спектров ЯМР ^{15}N ($J_{NH} = 3,4$ Гц) в виде *син*-изомера [7]. Поскольку в ходе реакции могут претерпевать изменения как оксимная, так и метилтиогруппа, была выяснена последовательность их окисления, а также влияние природы сернистой функции на свойства и устойчивость образующихся нитрилоксидов.

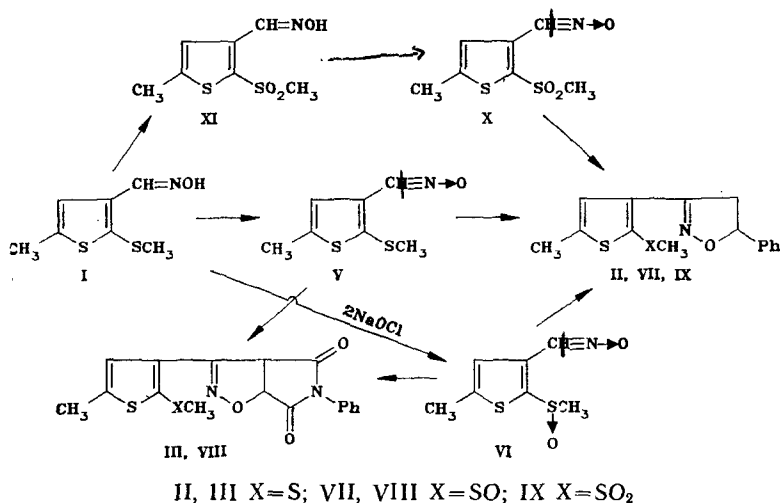
При добавлении оксима I к смеси, содержащей 1—2 экв. $NaOCl$, стирол и немного Et_3N в CH_2Cl_2 , с высоким выходом был выделен 3-(2-метилтио-5-метил-3-тиенил)-5-фенилизоксазолиин-2 (II). Структура его подтверждена данными масс-спектров и спектров ПМР и ЯМР ^{13}C : в частности, химические сдвиги для атомов $C_{(4)}$ — триплет при 44,3 м. д. ($J = 136,9$ Гц) — и $C_{(5)}$ — дублет при 82,2 м. д. ($J = 150,7$ Гц) — свидетельствуют о том, что фенильная группа находится в положении 5 изоксазолинового цикла. Аналогично при использовании в качестве диполярофила N-фенилмаленинимид получены N-фенилимид изоксазолиидикарбоновой кислоты (III) и немного амидокислоты (IV), образующейся, вероятно, при щелочном гидролизе N-фенилмаленинимид. Этот результат указывает на образование в качестве промежуточного продукта высоко реакционноспособного 2-метилтио-5-метил-3-тиофенкарбо-

* Сообщение 41 см. [1].

нитрил-N-оксида (V), а также свидетельствует, что в выбранных условиях подвергается окислению только альдоксимная группа.

Взаимодействие оксима I с 1 моль NaOCl в отсутствие дипольрофила приводит к смеси, содержащей непрореагировавший оксим I, нитрилоксид V и сульфоксид VI в соотношении 1:2:1 (по данным спектров ПМР). Выход нитрилоксида V может быть увеличен до 80—90% при обратном порядке смешения реагентов, практически исключающем присутствие избытка окислителя, при этом чистота продукта повышается с увеличением щелочности используемого раствора гипохлорита. Сульфид V неустойчив в растворах и в твердом состоянии при 20°C, но может храниться несколько дней без изменения ИК и ПМР спектров при температуре $-5...-10^{\circ}\text{C}$. В его ИК спектре имеются интенсивные полосы при 2300 и 1370 см^{-1} , характерные для ароматических нитрилоксидов.

При взаимодействии оксима I с 2 моль NaOCl в отсутствие дипольрофила образуется с хорошим выходом более стабильный 2-метилсульфинил-5-метил-3-тиофенкарбонитрил-N-оксид (VI). Он сохраняется без изменения спектра ПМР длительное время на холоду и при 20°C в твердом состоянии и в растворе ДМСО. В спектре ЯМР ^{13}C нитрилоксида VI присутствует сигнал углерода группы CNO с характерным сильнопольным сдвигом 31,2 м. д.; в спектре ЯМР ^{14}N — сигнал нитрилоксидного азота при 174,3 м. д. (для мезитонитрилоксида — 35,7 и 170,3 м. д. соответственно [8]).



Строение нитрилоксида VI как соединения, несущего сульфоксидную группировку, подтверждается синтезом из него соответствующих производных со стирилом (VII) и N-фенилмалеинимидом (VIII), а также окислением его изоксазолинового производного VII в сульфон IX, полученный независимо из сульфида II.

Попытка получить нитрилоксид, содержащий в положении 2 метилсульфонильную группу, взаимодействием оксима I с 3 моль NaOCl привела к трудно разделяемой смеси, содержащей (по данным спектра ПМР) соединения V, VI и X. Устойчивый при 20°C 2-метилсульфонил-5-метил-3-тиофенкарбонитрил-N-оксид (X) удалось получить с выходом 84% окислительным дегидрированием NaOCl 2-метилсульфонил-5-метил-3-тиофенальдоксима (XI), который образуется при окислении оксима I избытком H_2O_2 в AcOH . Аналогично нитрилоксидам V и VI сульфид X легко вступает в реакцию со стирилом, давая соответствующий изоксазолин IX.

Таким образом, устойчивость нитрилоксидов V, VI и X возрастает при переходе от сульфида к соединениям, содержащим серу в высших степенях окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 и Specord IR-275. Спектры ПМР всех соединений и спектры ЯМР ^{13}C изоксазолинов II, VII, IX (в CDCl_3) и оксимов I и XI (в $\text{DMSO}-d_6$) получены на спектрометре Bruker WM-250; спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N нитрилоксидов V, VI и X (CDCl_3 , -5°C) и ^{15}N оксимов I и XI — на спектрометре Bruker AM-300 (75,47; 21,69 и 30,42 МГц соответственно). Химические сдвиги ^{15}N и ^{14}N измерены от MeNO_2 . Отнесение сигналов в спектрах ^{13}C проведено на основании экспериментов по селективному двойному гетероядерному резонансу $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$. Молекулярные массы определены на масс-спектрометре Varian MAT CN-6 при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом вещества в ионный источник. Данные элементного анализа и спектральные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Оксим 2-метилтио-5-метил-3-тиофенальдегида (I). К раствору 23,6 г (0,166 моль) 2-метилтио-5-метил-3-тиофенальдегида [6] в 50 мл EtOH добавили 20 мл водного раствора NH_2OH [получен из 12,9 г (0,186 моль) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 25,2 г (0,186 моль) $\text{AcONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$], кипятили 1 ч 30 мин, охладили, вылили в ледяную воду. Осадок отфильтровали, промыли водой, высушили. Выход 30,76 г (99%), $T_{\text{пл}}$ 77–79°C (из гептана).

Оксим 2-метилсульфонил-5-метил-3-тиофенальдегида (XI). Нагревали 2 г (10,5 ммоль) оксима I в 15 мл лед. AcOH и 11 мл (10-кратный избыток) 28% H_2O_2 при 30–40°C до полного растворения осадка, оставили на 24 ч при 20°C, раствор вылили в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, высушили. Выход 1,62 г (74%), $T_{\text{пл}}$ 134–136°C (из CHCl_3).

3-(2-Метилтио-5-метил-3-тиенил)-5-фенилизоксазолин-2 (II). К энергично перемешиваемой смеси 0,55 г (5,3 ммоль) стирола, 0,05 мл (0,5 ммоль) Et_3N , 5 мл CH_2Cl_2 и 3 мл водного раствора NaOCl (6 ммоль, активный Cl 14,93%, NaOH 4,1%) при 0...–5°C добавили по каплям раствор 0,94 г (5 ммоль) оксима I в 10 мл CH_2Cl_2 , перемешивали 1 ч при –5°C и 1 ч без охлаждения. Органический слой отделили, водный экстрагировали CH_2Cl_2 , экстракты объединили, промыли водой, высушили CaCl_2 , растворитель отогнали, остаток — 1,38 г масла — хроматографировали на колонке с силикагелем L 100/160; элюенты — гептан, CHCl_3 . После упаривания CHCl_3 выход 1,15 г (80%), $T_{\text{пл}}$ 49–51°C (из гептана).

Таблица 1

Характеристики соединений I–III, V–XI

Соединение	ИК спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1}	$M_{\text{в.ч}}$	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			C	H	N	S		C	H	N	S
II		289,4	62,1	5,2	4,8	21,8	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NOS}_2$	62,2	5,2	4,8	22,2
VII	1050 (SO)	305,4	59,0	5,0	4,8	20,8	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$	59,0	5,0	4,6	21,0
IX	1145, 1130, 1320 (SO_2)	321,4	55,9	4,9	4,3	19,9	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$	56,0	4,7	4,4	20,0
III	1730 (CO)	358,4	57,0	3,9	7,6	18,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	57,0	3,9	7,8	17,9
VIII	1730 (CO), 1030–1040 (SO)	374,4	54,5	3,8	7,4	17,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$	54,5	3,8	7,5	17,1
I	3580–3590 (N–OH)	187,3	44,7	4,8	7,6	34,2	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOS}_2$	44,9	4,8	7,5	34,2
XI	3580–3570 (N–OH), 1150 } SO_2 1325 }	219,3	38,4	4,5	6,5	29,1	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}_2$	38,3	4,1	6,4	29,2
V	2300 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1380 (N–O)	185,3					$\text{C}_7\text{H}_7\text{NOS}_2$				
VI	2300 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1380 (N–O), 1060 (SO)	201,3	41,7	3,5	6,7	31,8	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}_2$	41,8	3,5	7,0	31,9
X	2300 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1380 (N–O), 1150 шир } SO_2 1330 }	217,3	38,8	3,5	6,4	29,4	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}_2$	38,8	3,2	6,4	29,5

Спектральные характеристики синтезированных соединений*

Соединение	Спектр ПМР (CDCl ₃), δ , м. д. (J, Гц) ²	Масс-спектр, m/z (I, %)	Спектр ¹³ C, δ , м. д. (J _{C-H} , Гц)
II	2,44 (3H, д, CH ₃); 2,48 (3H, с, SCH ₃); 3,49 (1H, д, д, 4'-H, J=17,0 и 8,0); 3,94 (1H, д, д, 4-H, J=17,0 и 10,5); 5,68 (1H, д, д, 5-H, J=8,0 и 10,5); 7,00 (1H, к, 4'-H); 7,3—7,4 (5H, м, Ph)	289 (100), 274 (5,8), 272 (5), 257 (26), 256 (26), 242 (12), 224 (12), 215 (8), 212 (21)	15,0 (129,5 к; д 2,8) Me; 21,3 (к 140,6) SMe; 44,3 (т 136,9) CH ₂ ; 82,2 (д 150,7) CH; 152,5 (уш. т 4,6) C=N; Ph: 125,7 (o-C); 127,8 (p-C); 128,4 (m-C); 140,9 (C ₍₁₎); тиенил: 135,3 (м) C ₍₂₎ ; 130,0 (м) C ₍₃₎ ; 126,0 (д 168,0; к 5,0) C ₍₄₎ ; 140,2 (д 5,5) C ₍₅₎
VII	2,55 (3H, д, CH ₃); 3,00 (3H, с, SOCH ₃); 3,36 (1H, д, д, 4-H, J=17,0 и 9,0); 3,68 (1H, д, д, 4-H, J=17,0 и 10,5); 5,84 (1H, д, д, 5-H, J=9,0 и 10,5); 6,82 (1H, д, 4'-H); 7,34—7,43 (5H, м, Ph)	305 (100), 304 (64), 290 (18), 288 (26), 242 (43), 228 (71), 225 (43), 170 (50)	15,9 (к 129,5; д 2,8) Me; 44,2 (к 139,6) SMe; 44,0 (т 135,0) CH ₂ ; 83,0 (д 152,6) CH; 151,7 (уш. т 5,5) C=N; Ph: 125,9 (o-C); 128,4 (p-C); 128,9 (m-C); 140,3 (C ₍₁₎); тиенил: 148,2 (м) C ₍₂₎ ; 128,4 (м) C ₍₃₎ ; 126,3 (д*, к 4,7) C ₍₄₎ ; 144,9 (д. к 6,0) C ₍₅₎
IX	2,55 (3H, д, CH ₃); 3,42 (3H, с, SO ₂ CH ₃); 3,25 (1H, д, д, 4-H, J=17,0 и 8,5); 3,80 (1H, д, д, 4'-H, J=17,0 и 11,0); 5,77 (1H, д, д, 4-H, J=11,0 и 8,5); 6,91 (1H, к, 4'-H); 7,33—7,42 (5H, Ph)	321 (100), 320 (57), 304 (9), 244 (80), 242 (29), 225 (40), 215 (29)	15,0 (к 132,2) Me; 45,5 (к 139,6) SO ₂ Me; 44,8 (т 135,9) CH ₂ ; 83,0 (д 152,6) CH; 151,1 (уш. т 5,5) C=N; Ph: 125,8 (o-C); 125,2 (p-C); 128,5 (m-C); 140,0 (C ₍₁₎); тиенил: 137,2 (уш. д 8,9) C ₍₂₎ ; 132,9 (уш. д 4,9) C ₍₃₎ ; 128,1 (д. к*) C ₍₄₎ ; 147,0 (д. к 6,7) C ₍₅₎
III	2,45 (3H, д, CH ₃); 2,59 (3H, с, SCH ₃); 5,24; 5,60 (1H, д, 4-H, 1-H, 5-H, 2-H, J=10); 7,21 (1H, к, 4'-H); 7,41—7,52 (5H, м, Ph)	358 (100), 325 (15)	
VIII	2,58 (3H, д, CH ₃); 2,90 (3H, с, SOCH ₃); 4,86; 5,66 (2H, д, 4-H, 5-H, J=10,0); 7,29 (1H, к, 4'-H); 7,31—7,57 (5H, м, Ph)	374 (8), 358 (24), 284 (21), 283 (100)	
I	2,42 (3H, д, CH ₃); 2,44 (3H, с, SCH ₃); 6,99 (1H, к, 4-H); 8,38 (1H, с, CH=N); 8,66 (1H, с, OH)	187 (74), 170 (13,1), 169 (24), 156 (20), 155 (100), 154 (46)	15,1 (к 129,5; д 3,7) Me; 21,7 (к 140,6) SMe; 133,3 (уш. с) C ₍₂₎ ; 136,4 (д. д 5,5) C ₍₃₎ ; 123,5 (д 168,3, к 4,6) C ₍₄₎ ; 141,9 (д. к 6,5) C ₍₅₎ ; 142,4 (д 164,6, д 9,2) CH=N

XI	2,50 (3H, д, CH ₃); 3,13 (3H, с, SO ₂ CH ₃); 7,18 (1H, к, 4-H); 7,85 (1H, шир. с, OH); 8,63 (1H, с, CH=N)	219 (95), 202 (79), 189 (42), 170 (46), 140 (100)	15,1 (к 130,5; д 2,5) Me; 46,1 (к 139,0) SO ₂ Me; 135,1 (уш. д 9,3) C ₍₂₎ ; 138,1 (д 5,1; д 7,6) C ₍₃₎ ; 125,1 (д 174,6; д. к 5,1) C ₍₄₎ ; 147,1 (д. к 6,8) C ₍₅₎ ; 141,6 (д 170,4; д 9,3) CH=N
V	2,44 (3H, д, CH ₃); 2,51 (3H, с, SCH ₃); 6,71 (1H, к, 4-H)		
VI	2,57 (3H, д, CH ₃); 2,97 (3H, с, SOCH ₃); 6,88 (1H, к, 4-H)	201 (8), 186 (18), 185 (25), 171 (100), 170 (27), 156 (36), 154 (15)	16,0 (к 131,8) Me; 44,1 (к 141,6) SO ₂ Me; 159,9 (д 9,8) C ₍₂₎ ; 112,1 (с) C ₍₃₎ ; 127,9 (д 173,3) C ₍₄₎ ; 147,0 (д. к 7,3) C ₍₅₎ ; 31,2 (ш. с) C≡NO
X	2,57 (3H, д, CH ₃); 3,23 (3H, с, SO ₂ CH ₃); 6,96 (1H, к, 4-H)	217 (53), 187 (100), 172 (65), 149 (76)	15,9 (к 129,4) Me; 45,6 (к 139,2) SO ₂ Me; 142,4 (д 9,8) C ₍₂₎ ; 115,1 (д 4,8) C ₍₃₎ ; 129,7 (д 173,8, к 4,9) C ₍₄₎ ; 148,9 (д. к 7,3) C ₍₅₎ ; 29,7 (ш. с) C≡NO

*¹ Спектры ЯМР ¹⁵N: для соединения I δ -8,5 ($J_{NH}=3,4\pm 0,8$ Гц); для XI δ +2,8 ($J_{NH}=3,0\pm 0,4$ Гц); спектры ЯМР ¹⁴N (ширина линии на полувысоте, Гц): для V -177,3 (120); для VI -174,3 (78); для X -173,6 (61).

*² Для всех соединений $J_{CH_3, 4-H}=1,2$ Гц.

*³ Одна из компонент дублета закрыта сигналами группы Ph.

*⁴ Обе компоненты дублета перекрываются сигналами группы Ph.

N-Фенилимид 3-(2-метилтио-5-метил-3-тиенил)-4,5-дигидроизоксазол-4,5-дикарбоновой кислоты (III) получен аналогично изоксазолину II из 1,87 г (10 ммоль) оксима I и 1,79 г (10,35 ммоль) N-фенилмаленинимиды с выходом 90%, $T_{пл}$ 148—150 °C (из смеси $CHCl_3$ —EtOH).

2-Метилтио-5-метил-3-тиофенкарбонитрил-N-оксид (V). А. Добавили к 2,5 мл (5 ммоль) водного раствора NaOCl (активный Cl 14,93%, NaOH 4,1%) по каплям раствор 0,94 г (5 ммоль) оксима I в 10 мл CH_2Cl_2 при $-5 \dots -8^\circ C$, пожелтевшую смесь перемешивали 15 мин, органический слой отделили, водный — экстрагировали CH_2Cl_2 ; экстракты объединили, промыли водой, высушили $CaCl_2^*$, растворитель отогнали, остаток обработали сухим эфиром, эфирный раствор профильтровали, упарили в вакууме. Получено 0,87 г смеси в виде красного масла, содержащей по данным ПМР (соотношение интенсивностей тиофеновых протонов 4-Н в $CDCl_3$) 25% соединения I, 50% соединения V и 25% — VI.

Б. К раствору 5 ммоль оксима I в 10 мл CH_2Cl_2 добавили по каплям при $-5 \dots -8^\circ C$ 5 ммоль раствора NaOCl. После обработки, описанной в опыте А, получили 0,93 г твердого продукта с $T_{пл}$ 30—40 °C, содержащего по данным спектра ПМР 7% соединения I, 80% V и 13% VI. К 0,7 г полученного продукта в 10 мл безводного CH_2Cl_2 добавили по каплям раствор 0,4 г стирола в 3 мл CH_2Cl_2 , оставили на 12 ч при 20 °C, растворитель отогнали, остаток — 1,0 г масла — хроматографировали на колонке с силикагелем L 100/160. Получили 0,83 г (76%) изоксазолина II, идентичного по температуре плавления и спектру ПМР образцу II, полученному ранее.

В. По способу Б из 0,94 г (5 ммоль) оксима I и 5 ммоль водного NaOCl (активность Cl 10,6%, NaOH 16,4%) получено 0,8 г нитрилоксида V (86%), $T_{пл}$ 35—40 °C, неустойчивого при 20 °C. К 0,25 г (1,39 ммоль) полученного продукта в 5 мл безводного эфира добавили раствор 0,24 г (1,39 ммоль) N-фенилмаленинимиды в 15 мл безводного эфира. Выпавший через 15 мин осадок отфильтровали, промыли эфиром. Получили 0,45 г (выход 93%) производного III, идентичного по температуре плавления (148—150 °C) (из смеси $CHCl_3$ —EtOH) и спектру ПМР образцу III, описанному выше.

2-Метилсульфинил-5-метил-3-тиофенкарбонитрил-N-оксид (VI) получен аналогично нитрилоксиду V (А) из 0,94 г (5 ммоль) оксима I и 5,5 мл (12,2 ммоль) водного раствора NaOCl (активный Cl 16,55%, NaOH 3,1%) в течение 10—15 мин. (В конце прибавления желтый цвет смеси изменяется до светло-зеленого.) После отгонки растворителя остаток — 0,94 г твердого белого вещества с $T_{пл}$ 76—77 °C — промыли сухим холодным эфиром с добавлением минимального количества EtOH. Получили 0,9 г (89%) сульфоксида VI, $T_{пл}$ 87—88 °C** (разл.).

3-(2-Метилсульфинил-5-метил-3-тиенил)-5-фенилизоксазолин-2 (VII). К раствору 0,24 г (1,19 ммоль) нитрилоксида VI в 4 мл сухого CH_2Cl_2 добавили по каплям 0,15 г (1,44 ммоль) стирола в 1 мл CH_2Cl_2 , оставили на 12 ч при 20 °C, CH_2Cl_2 отогнали, остаток перекристаллизовали из EtOH. Выход 0,34 г (93,4%), $T_{пл}$ 138—140 °C.

N-Фенилимид 3-(2-метилсульфинил-5-метил-3-тиенил)-4,5-дигидроизоксазол-4,5-дикарбоновой кислоты (VIII). К раствору 0,87 г (5 ммоль) N-фенилмаленинимиды в 5 мл EtOH и 15 мл сухого эфира прибавили 1 г (5 ммоль) сульфоксида VI, перемешивали 15 мин при 20 °C, осадок отфильтровали, промыли эфиром. Получили 1,0 г имиды VIII, который обработали горячим EtOH (40 мл), отфильтровали и высушили, $T_{пл}$ 218—219 °C.

2-Метилсульфонил-5-метил-3-тиофенкарбонитрил-N-оксид (X). К смеси 15 мл CH_2Cl_2 , 2,9 мл раствора NaOCl (активный Cl 0,1471 г, 50% избыток) при 0—3 °C постепенно добавили 0,85 г (3,88 ммоль) оксима XI, перемешивали 5—10 мин до исчезновения осадка. После обработки, описанной для оксида VI, получили 0,7 г (83,5%) оксида X, $T_{пл}$ 111 °C (разл.).

3-(2-Метилсульфонил-5-метил-3-тиенил)-5-фенилизоксазолин-2 (IX). А. Оставляли на 48 ч 0,8 г (2,6 ммоль) сульфоксида VI и 3 мл 28% H_2O_2 в 10 мл лед. AcOH при 20 °C. AcOH отгоняли (с добавлением EtOH), остаток перекристаллизовывали из смеси этилацетата с гептаном. Получено 0,8 г (95%) сульфона IX, $T_{пл}$ 85—87 °C.

Б. Получен, как описано выше, из 0,8 г сульфида II и 5 мл 28% H_2O_2 с выходом 97%. Идентичен по ИК и ПМР спектрам и температуре плавления образцу сульфона IX.

* Все операции проводили на холоду при 0—5 °C.

** Через месяц спектр ПМР в $DMCO-D_6$ не изменился.

В. Получен, как описано выше, для нзоксазолина VII, из эквивалентных количеств оксида X и стирола в растворе CH_2Cl_2 с выходом 94%, $T_{\text{пл}}$ 85—87°C; проба смешения с образцом, полученным в опыте А, не дала депрессии температуры плавления..

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Завьялова В. К., Агарунова Ю. С., Козловская В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 7, с. 1620.
2. Caramella P., Grünanger P. In: 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry / Ed. A. Padwa. New York; Chichester; Toronto; Singapore: Intersci., 1985, vol. 1, p. 357.
3. Iwakura Y., Uno K., Shiraishi S., Hongu T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, vol. 41, p. 2954.
4. Grundman Ch., Dean J. M. J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 2809.
5. Lee G. A. Synthesis, 1982, N 4, p. 508.
6. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Курмалова М. Л. ЖОХ, 1960, т. 30, № 3, с. 1012.
7. Crepaux D., Lehn J. M. Org. Magn. Reson., 1975, vol. 7, p. 524.
8. Christl M., Warren J. P., Hawkins B. L., Roberts J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 4392.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва 117913

Поступило 5 IX 1986
После переработки 11 V 1987

УДК 543.422.4.6'547.789.1.6

Т. Ягодзиньски, Э. Ягодзиньска, Т. Дзембовска, Б. Щодровска

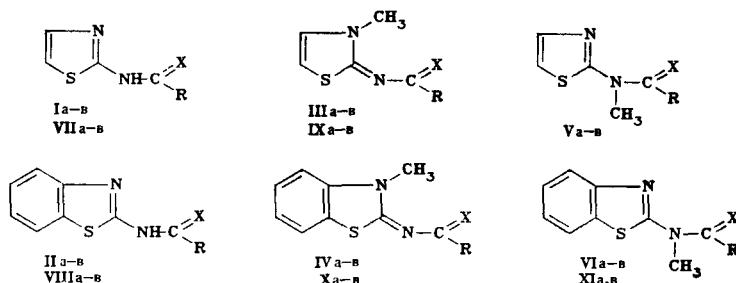
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ ТИОАЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОТИАЗОЛА И 2-АМИНОБЕНЗОТИАЗОЛА

Методами УФ и ИК спектроскопии с использованием модельных соединений определено положение таутомерного равновесия для ряда тиоацильных производных 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола. Выполнены квантовохимические расчеты методом CNDO/2 для некоторых ацильных и тиоацильных производных 2-аминотиазола и 2-иминотиазолина.

Как известно, существование аминопроизводных гетероциклических соединений в аминной или иминной форме в существенной степени зависит от основности экзоциклического атома азота [1, 2]. Снижение основности этого атома азота вызывает сдвиг таутомерного равновесия в сторону иминной формы [3, 4]. Имеющиеся в литературе данные по спектральным исследованиям амин-иминного таутомерного равновесия в ряду 2-аминотиазолов и -бензотиазолов относятся к NH-, N-алкил- и N-ацилпроизводным [5, 6]. Данная работа посвящена исследованию с помощью УФ и ИК спектроскопии такого равновесия для тиоацильных производных 2-аминотиазола и его бензаналога, которые могут также существовать в двух таутомерных формах: аминной (А) и иминной (Б).



Для сравнения поведения тиоамидов и их кислородных аналогов была синтезирована и исследована также большая серия амидов указанных гетероциклических аминов, поскольку опубликованные данные по таутомерии этих соединений недостаточно полны. В работе были использованы закрепленные модели таутомерных форм. Все тиоамиды получены осернением соответствующих ацильных производных P_2S_5 в диоксane (табл. 1).



I—XI а R=CH₃, б R=CF₃, в R=C₆H₅; I—VI, IX X=O; VII, VIII, X, XI X=S

УФ спектры. По нашим данным, в полном соответствии с [3, 4], ацетильные производные Ia и IIa (X=O, R=CH₃) существуют преимущественно в аминной форме независимо от полярности среды. Для бензоильных производных Ib и IIb (X=O, R=C₆H₅) в растворителях лю-

Характеристики тиацильных производных

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C^*$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
		С	Н	С		С	Н	С	
VIIa	229—230	38,1	4,0	40,4	$C_5H_6N_2S_2$	37,9	3,8	40,5	34
VIIб	152—154	28,6	1,8	30,3	$C_5H_3F_3N_2S_2$	28,3	1,4	30,2	58
VIIв	176—177	54,7	4,1	29,3	$C_{10}H_8N_2S_2$	54,5	3,7	29,1	41
VIIIa	202—204	52,3	4,3	31,0	$C_9H_8N_2S_2$	51,9	3,9	30,8	42
VIIIб	211—213	41,4	2,3	24,5	$C_9H_5F_3N_2S_2$	41,2	1,9	24,4	62
VIIIв	184—185	62,5	3,9	23,6	$C_{14}H_{10}N_2S_2$	62,2	3,7	23,7	74
IXa	138—139	42,1	5,2	37,6	$C_6H_8N_2S_2$	41,8	4,8	37,2	47
IXб	133—134	40,1	2,5	28,6	$C_6H_5F_3N_2S_2$	31,9	2,2	28,5	46
IXв	129—131	56,8	4,5	27,5	$C_{11}H_{10}N_2S_2$	56,4	4,3	27,4	52
Xa	138—139	54,5	4,8	29,1	$C_{10}H_{10}N_2S_2$	54,0	4,5	28,8	57
Xб	137—138	43,7	3,0	23,4	$C_{10}H_7F_3N_2S_2$	43,5	2,6	23,2	53
Xв	193—194	63,6	4,7	22,8	$C_{15}H_{12}N_2S_2$	63,3	4,3	22,5	63
XIa	118—119	54,3	4,7	28,8	$C_{10}H_{10}N_2S_2$	54,0	4,5	28,8	5
XIв	97—98,5	63,7	4,5	22,6	$C_{15}H_{12}N_2S_2$	63,3	4,3	22,5	7

* Соединения VIIa—в—IXa—в кристаллизированы из CCl_4 , Xa,б, XIa,в — из гептана, Xв — из смеси бензола с гептаном.

бой полярности таутомерное равновесие также сдвинуто в сторону аминной формы А, хотя удается наблюдать следы иминных таутомеров (табл. 2). Для трифторацетильных производных Iб и IIб ($X=O$, $R=CF_3$) наблюдается совершенно иная картина: в полярном растворителе (метаноле) они существуют в иминной форме, тогда как в неполярном растворителе (циклогексане) таутомерное равновесие сдвинуто в сторону аминной формы (табл. 2).

Переход к тиааналогам вызывает в УФ спектрах bathochromный сдвиг максимумов поглощения. Для всех тиаамидов в спектрах наблюдается малоинтенсивная полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, смещающаяся гипсохромно при увеличении полярности растворителя (табл. 3).

Тиаоацетильные производные VIIa и VIIIa ($X=S$, $R=CH_3$), так же как их кислородные аналоги, независимо от полярности среды существуют в аминной форме. Возможное содержание иминного таутомера не должно превышать точности спектрофотометрического метода (3—5%).

Спектры тиобензоильных производных VIIв и VIIIв ($X=S$, $R=C_6H_5$) более сложны, и диагностическими максимумами для определения положения таутомерного равновесия можно, по-видимому, считать 339 и 345—385 нм соответственно (табл. 3). Из сравнения спектров тиобензоиламинобензотиазола (VIIIв) со спектрами закрепленных форм Xв и XIв следует, что в циклогексане он существует, в основном, в аминной форме, а в метаноле — в иминной (табл. 3). В отличие от этого тиабензоильное производное 2-аминотиазола VIIв независимо от полярности среды существует в растворах в аминной форме (табл. 3).

Переход к трифторацетильным производным VIIб и VIIIб ($X=S$, $R=CF_3$) приводит к значительному смещению равновесия в сторону иминного таутомера, причем, в отличие от кислородных аналогов Iб и IIб, состояние равновесия мало зависит от полярности растворителя.

ИК спектры. Для исследования влияния агрегатного состояния и ассоциаций на таутомерию ацильных и тиаоацильных производных 2-аминотиазола и -бензотиазола мы обратились к ИК спектрам, снова воспользовавшись методом сравнения со спектрами закрепленных структур. Ранее таким методом была исследована таутомерия ацетильных, хлорацетильных и трифторацетильных производных этих гетероциклов [4, 7]. Было установлено, что и в твердом состоянии ацетильные производные Ia и IIa существуют преимущественно в аминной форме А, а трифторацетильные Iб и IIб — в иминной [4]. Поскольку авторы работы [4] не рас-

УФ и ИК спектры ацильных производных 2-амино(имино)тиазола(тиазолина) и 2-амино(имино)бензотиазола(тиазолина)

Соединение	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ)		ИК спектр, cm^{-1}
	метанол	циклогексан	
Ia	265 (3,96)	264 (3,83)	1700 с (C=O), 1570 с (11H)
IIIa	295 (4,16)	294 (4,13)	1590 с (C=O), 1570 ср, 1495 с
Va	268 (3,96)	267 (3,41)	1670 с (C=O), 1512 ср. с., 1470 пл.
Iб	294 (3,99)	273 (4,12)	1640 с (C=O), 1580 с (11H), 1520 с
IIIб	227 (3,30), 303 (4,17)	240 (3,30), 302 (4,12)	1620 с (C=O), 1565 ср., 1500 с
Vб	218 (3,20), 257 (3,88)	227 пл. (3,60), 257 (4,12)	1665 уш. с (C=O)
Iв	227 (4,01), 283 (4,09)	226 (4,04), 280 (4,01)	1685 с. (C=O), 1610 ср., 1560 с (11H)
IIIв	242 (4,08), 278 (3,96) пл., 284 (3,97), 324 (4,26)	240 (4,09), 248 (3,96) 284 (3,64), 321 (4,26)	1599 ср. с (C=O), 1555 с, 1505 с, 1485 с
Vв	215 (4,06) пл., 278 (4,09)	217 (4,06) пл., 278 (4,00)	1638 с (C=O), 1510 ср., 1485 сл.
IIa	246 (3,92), 275 (4,18) 287 (4,08), 298 (4,00)	244 (3,97), 270 (4,13) 286 (4,01), 297 (3,94)	1708 с (C=O), 1615 ср., 1575 с (11H)
IVa	259 (3,98), 271 (4,09) пл. 276 (4,10) пл., 312 (4,39)	278 (3,83), 303 (4,33) 312 (4,43)	1621 с (C=O), 1612 с, 1505 уш. с, 1470 с
VIa	245 (3,93), 274 (4,24), 286 (4,15), 297 (4,10)	245 (3,92), 275 (4,16) 287 (4,06), 298 (4,08)	1675 с (C=O), 1500 с
IIб	251 (3,82) пл., 259 (3,90) 287 (4,09) пл., 298 (4,14) пл., 312 (4,17)	241 (3,76), 250 (3,81) 279 (4,02), 294 (3,94) пл. 322 (3,26) пл.	1635 с (C=O), 1610 ср., 1595 сл., 1560 ср. (11H) 1505 ср., 1475 с
IVб	260 (3,92), 278 (3,95) пл 315 (4,32)	260 (3,68), 271 (3,70) 280 (3,72), 313 (4,33) 320 (4,30) пл.	1650 с (C=O), 1610 пл., 1585 сл., 1550 пл., 1505 с 1470 с
VIб	266 (4,18), 296 (3,50) пл	243 (3,75), 252 (3,81) 282 (4,07), 294 (4,04) пл.	1695 с (C=O), 1595 сл., 1505 с
IIв	229 (4,34) пл., 294 (4,22) пл., 303 (4,25)	227 (4,34), 285 (4,10) пл. 294 (4,13) пл., 302 (4,15)	1678 с (C=O), 1600 ср., 1560 с (11H)
IVв	238 (3,94), 331 (4,18)	240 (4,35), 326 (4,52), 335 (4,43) пл.	1610 с (C=O), 1575 ср. с, 1510 с, 1490 пл., 1470 с
VIв	247 (3,90) пл., 282 (4,19) 290 (4,18), 302 (4,16)	247 (3,84) пл., 282 (4,15) 290 (4,13), 302 (4,13)	1660 с (C=O), 1600 оч. сл., 1505 ср.

полагали некоторыми модельными закрепленными структурами (например, Vб и VIб) и не были исследованы бензоильные производные, мы предприняли более систематическое исследование таутомерии ацильных производных 2-аминотиазола и -бензотиазола.

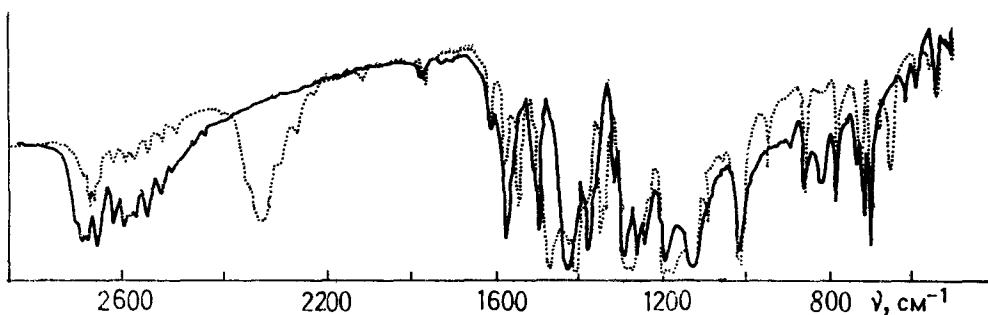
Сравнение ИК спектров закрепленных аминных форм Va и VIa ($\text{X}=\text{O}$, $\text{R}=\text{CH}_3$) со спектрами закрепленных иминных форм IIIa и IVa ($\text{X}=\text{O}$, $\text{R}=\text{CH}_3$) выявило различия в широком диапазоне частот, особенно в области 1700—1400 cm^{-1} . Первые из них являются спектрами типичных амидов [8, 9]. Полосы валентных колебаний карбонильных групп лежат в них в интервале 1695—1638 cm^{-1} в зависимости от электронных эффектов заместителя R ацильного остатка. Колебания эндоциклической связи $\text{C}=\text{N}$ в значительной степени взаимодействуют

УФ и ИК спектры тиоацильных производных 2-амино(имино)тиазола(тиазолина) и 2-амино(имино)бензотиазола(тиазолина)

Соединение	УФ спектр, $\lambda_{\max}$, нм (lg ϵ)		ИК спектр, см^{-1}
	метанол	циклогексан	
VIIa	250 (3,64), 317 (3,98)	312 (4,01) пл., 317 (4,04) 328 (3,92), 333 (3,81) пл. 405 (1,60)	1590 с, 1495 ср., 1420 ср. с, 1365 с, 1331 с, 1180 ср. с
IXa	360 (4,28), 417 (2,16) пл.	360 (4,18), 454 (1,65)	1560 ср., 1465 уш. с, 1405 пл., 1370 уш. с, 1355 пл.
VIIб	269 (3,78), 348 (4,07) 429 (1,98) пл.	360 (3,97)	1570 с. (11Н), 1550 пл., 1498 с, 1430 с, 1379 с
IXб	370 (4,24), 435 (2,00)	375 (4,21), 465 (1,70)	1565 ср., 1485 уш. с, 1435 с, 1408 ср. с, 1370 ср.
VIIв	227 (4,12), 286 (4,11) 339 (3,78)	244 (4,15), 282 (4,05) 339 (3,92), 435 (2,43)	1560 ср. с, 1449 ср. с, 1350 ср.
IXв	258 (4,17), 294 (4,20) 385 (4,12), 454 (2,33)	256 (3,94) пл., 308 (4,17) 385 (4,05), 500 (2,18)	1560 ср., 1498 с, 1470 с, 1450 пл., 1420 с, 1390 с, 1370 пл.
VIIIa	294 (3,75) пл., 332 (4,26)	294 (3,76) пл., 308 (3,98) пл., 330 (4,21)	1570 с, 1460 ср., 1439 ср. с, 1370 пл., 1350 оч. с 1330 с, 1160 ср.
Xa	370 (4,39), 429 (2,00) пл.	370 (4,37), 476 (1,65)	1505 пл., 1498 ср. с, 1465 ср. с, 1450 пл., 1405 пл., 1390 ср., 1350 ср.
XIa	294 (3,90) пл., 330 (4,15)	297 (3,94) пл., 309 (4,02) пл., 323 (4,12), 402 (1,09)	1490 ср., 1450 ср., 1420 ср. с, 1380 ср., 1360 ср., 1160 ср.
VIIIб	367 (4,26), 455 (1,93) пл.	377 (4,03), 385 (4,00)	1520 с (11Н), 1470 ср., 1455 с, 1420 с, 1405 пл. 1369 пл.
Xб	385 (4,36), 391 (4,33) пл., 455 (1,94) пл.	385 (4,36) пл., 390 (4,37), 488 (1,70)	1500 ср. с, 1460 ср. с, 1424 ср. с, 1400 пл. 1352 ср.
VIIIв	250 (4,14) пл., 288 (4,16), 345 (3,90) пл., 385 (3,86) пл.	252 (4,15), 286 (4,14), 351 (4,00), 444 (2,32)	1560 с, 1450 ср., 1435 ср., 1330 с
Xв	250 (4,10) пл., 282 (3,91) пл., 318 (4,19), 395 (4,31), 488 (2,32)	286 (4,00) пл., 320 (4,26), 394 (4,29), 517 (2,20)	1505 пл., 1498 с, 1460 с, 1450 пл., 1406 с, 1388 ср., 1354 ср.
XIв	340 (4,18), 417 (2,58) пл.	340 (4,19), 455 (2,51)	1490 с, 1460 сл., 1450 ср., 1435 с, 1378 с, 1360 пл., 1339 с

с колебаниями колец и могут участвовать в нескольких полосах в области 1500—1400 см^{-1} . В N-метильных производных иминотиазолинов и -бензотиазолинов IIIa—в и IVa—в соответственно частоты валентных колебаний групп СО и С=N понижены в результате взаимного сопряжения этих групп. Первым мы приписываем полосы средней интенсивности при 1650—1590, вторым — полосу при 1580—1550, а также относительно интенсивную полосу в области 1500—1470 см^{-1} . В исследуемой области спектра аминная и иминная формы отличаются также частотами деформационных колебаний метильных групп (1470—1380), а также колебаниями колец (1600—1300 см^{-1}) [2] (табл. 2).

Следует отметить, что идентификация таутомеров на основании сравнения их ИК спектров со спектрами закрепленных форм требует большой осторожности, поскольку замена атомов водорода группы NH метильными заместителями может привести к значительному изменению спектров и маскировке интервала частот 1590—1550 см^{-1} деформационными колебаниями группы NH. Таким образом, диагностическими можно считать области валентных колебаний карбонильных групп и диапазон 1500—1470 см^{-1} (табл. 2).



ИК спектр:

— — 2-(трифтортиоацетилимнино)тиазолина; — 3-дейтеро-2-(трифтортиоацетилимнино)-тиазолина.

В ИК спектрах ацетильных производных Ia и IIa наблюдаются полосы ν_{CO} при 1700 и 1708 см^{-1} соответственно (табл. 2), а также отсутствует интенсивное поглощение в области 1500—1470 см^{-1} . Кроме того, спектр соединения IIa в области низких частот имеет значительное сходство со спектром закрепленной аминной формы VIa. Совокупность этих данных еще раз подтверждает высказанное ранее мнение о существовании ацетильных производных Ia и IIa в аминной форме.

Напротив, в случае трифторацетильных производных Ib и IIb сравнение со спектрами закрепленных форм IIIb и IVb говорит в пользу существования их в иминной форме. Так, в спектре соединения Ib наблюдаются частоты 1640 и 1520, соответствующие частотам 1620 и 1500 см^{-1} для закрепленной иминной формы IIIb (табл. 2). Аналогично, спектр соединения IIb подобен спектру закрепленной иминной модели IVb как в области низких частот, так и при 1635 (1650 для IVb) и 1475 (1470 см^{-1} для IVb).

Опираясь на положение полос валентных колебаний карбонильных групп в спектрах бензоильных производных Iv и IIv и на отсутствие интенсивного поглощения в диапазоне 1500—1470 см^{-1} , можно сделать вывод о существовании их в твердом состоянии в аминной форме. Однако спектры этих соединений (особенно производного 2-аминобензотиазола IIv) заметно усложнены из-за наложения колебаний колец при частотах около 1600 см^{-1} .

Анализ таутомерии в ряду тиоацильных производных VII—XI значительно осложнен трудностью идентификации полосы валентных колебаний группы $\text{C}=\text{S}$. Меньшая, чем для карбонильной функции, силовая постоянная связи $\text{C}=\text{S}$, ее легкая поляризуемость и сопряжение с другими связями являются причиной того, что полоса $\text{C}=\text{S}$ может находиться в широком интервале частот 1200—600 см^{-1} [10]. В указанной области «отпечатков пальцев» эта полоса может претерпевать дополнительную деформацию или перекрываться полосами колебаний других типов. Лабильность электронной структуры и взаимодействие колебаний приводят к значительному усложнению ИК спектров тиоамидов. Указанное сильное взаимодействие колебаний может быть наглядно продемонстрировано существенным изменением частот колебаний в спектре 2-трифторацетиламинотиазола (VIIb) по сравнению со спектром его N-дейтерированного аналога (рисунок).

Сравнение ИК спектров закрепленных аминных форм XIa,v со спектрами фиксированных иминных форм Ха,v позволяет выявить ряд различий, однако не дает таких выразительных отличительных критериев, как в случае кислородных аналогов. Иминные формы характеризуются более интенсивным поглощением в интервале 1500—1460 и около 1400 см^{-1} . Однако в эту область попадают также деформационные колебания метильных групп и колебания колец. Для тиоацильных производных 2-аминотиазола характерной является также полоса при

1560 см⁻¹, которую по аналогии с кислородными аналогами можно отнести к колебаниям связи C=N. Для анализа таутомерии тиаомидов мы использовали диапазон частот 1600—1370 см⁻¹, учитывая, что в него попадают и полосы колебаний фрагментов NH и SCN.

В спектрах тиаоацетильных производных VIIa и VIIa (X=S, R=CH₃) отсутствует поглощение, характерное для закрепленных форм IXa и Xa, т. е. они существуют в аминной форме и являются типичными вторичными тиаамидами, что подтверждается наличием группы тиаамидных частот 1590, 1331 и 1180 для соединения VIIa [10] и 1570, 1330 и 1160 см⁻¹ для бензаналога VIIa (табл. 3).

Как и в случае кислородных соединений, трифтортиаоацетиламиды VIIb и VIIIb (X=S, R=CF₃) по данным ИК спектров существуют в иминной форме Б. Так, спектр соединения VIIb характеризуется наличием чувствительных к дейтерированию (рисунок) полос при 1570, 1498, 1430 и 1379 см⁻¹ (табл. 3). Полосу при 1570 см⁻¹ приписывают деформационным колебаниям группы NH, а остальные характерны для закрепленной иминной формы IXb. Типичным является также наличие полосы при 1560 см⁻¹ и сходство спектров исследуемого VIIb и модельного IXb образцов в области низких частот. Аналогичная картина наблюдается при сравнении спектров бензаналогов VIIIb и Xb (табл. 3).

Анализ ИК спектров тиобензозильных производных 2-аминотиазола VIIв и -бензотиазола VIIIв указывает на то, что они существуют в аминной форме А. Для соединения VIIв полосы тиаамида I и II лежат при 1560 и 1350 см⁻¹, а для бензаналога VIIIв — при 1560 и 1330 см⁻¹ соответственно (табл. 3).

Таким образом, проведенные спектральные исследования показывают, что решающими в существовании изученных соединений в аминной или иминной формах как в растворах, так и в твердом состоянии являются электронные факторы.

Подтверждением особенностей амин-иминной таутомерии в ацильных и тиаоацильных производных 2-аминотиазола являются квантовохимические расчеты, выполненные нами методом CNDO/2 с оригинальной параметризацией [11] для 2-ацетил(тиоацетил)- и 2-трифторацетил(трифтортиоацетил)аминотиазолов. В расчетах использованы стандартные геометрические параметры для тиазольного кольца [12] и амидной и тиаамидной групп [13]. Рассчитаны полные энергии связей и дипольные моменты изолированных молекул.

Полная энергия является суммой электронной энергии и энергии взаимодействия ядер атомов, входящих в состав данной системы:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{электр}} + \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Энергия связи представляет собой разность между полной энергией системы и электронной энергией атомов:

$$E_{\text{связи}} = -E_{\text{полн}} + \sum_A E_{e,A}$$

Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Квантовохимические расчеты аминных таутомеров 2-ацил(тиоацил)аминотиазолов и иминных таутомеров 2-ацил(тиоацил)тиазолов

R	X	$E_{\text{полн}}$, ккал/моль	$E_{\text{связи}}$, ккал/моль	μ , Д	$E_{\text{полн}}$, ккал/моль	$E_{\text{связи}}$, ккал/моль	μ , Д
Аминные таутомеры:					Иминные таутомеры		
CH ₃	O	-58109,06	4340,25	3,725	-58091,75	4322,95	4,253
CH ₃	S	-53409,97	4233,58	3,731	-53399,98	4223,57	5,084
CF ₃	O	-108915,19	4470,99	3,724	-108909,00	4464,77	6,353
CF ₃	S	-104217,50	4365,55	4,389	-104211,63	4359,69	7,328

За энергию стабилизации принята разница между полной энергией иминной и аминной форм.

$$\Delta E = (E_{\text{полн}})_{\text{имина}} - (E_{\text{полн}})_{\text{амина}}$$

Полученные значения энергий стабилизации указывают на доминирующую роль аминных таутомеров, причем прочность данной формы в большой степени зависит от заместителей. Для ацетильных производных 2-аминотиазола $\Delta E = 17,31$, для трифторацетильных — 6,2 ккал/моль. В случае тиацетильных производных 2-аминотиазола $\Delta E = 10,0$, тогда как для трифторацетильных — 5,9 ккал/моль.

В теоретических расчетах не учитывается влияние растворителя, которое может полностью изменить состояние таутомерного равновесия. Известно, что энергия стабилизации таутомеров зависит от их дипольных моментов. Как видно из полученных результатов, более полярными, следовательно, более стабилизированными растворителем, будут иминные формы. Учитывая влияние растворителя и значения E для 2-ацетиламинотиазола, можно утверждать, что доминирующей для него должна быть аминная форма, что находится в соответствии со спектральными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения Ia—v—IVa—v, Va получены по методикам [4, 14]. УФ спектры сняты на спектрофотометре Specord UV-vis и Specord-M40 в метаноле и циклогексане, ИК спектры — на приборе Pye-Unicam 1100S в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене. Квантовохимические расчеты выполнены на вычислительной машине РИАД-42.

2-Метилтрифторацетиламинотиазол (Vб) и 2-метилтрифторацетиламинобензотиазол (VIб). К перемешиваемой и охлаждаемой водой смеси 0,6 моль 2-метиламинотиазола или -бензотиазола, 0,6 моль пиридина и 30 мл сухого ТГФ добавляють по каплям 12,6 г (0,6 моль) ангидрида трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 30 мин, выливают в смесь воды со льдом, выпавшие кристаллы отфильтровывают. В случае соединения Vб выпадает затвердевающее масло. Соединение Vб, выход 34%, $T_{\text{пл}}$ 71—72 °С (из петролейного эфира). Найдено: С 34,7; Н 2,9%. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено: С 34,3; Н 2,4%. Соединение VIб, выход 77%, $T_{\text{пл}}$ 163—164 °С (из гептана). Найдено: С 46,5; Н 2,9%. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено: С 46,1; Н 2,7%.

2-Метилбензоиламинотиазол (Vв) и 2-метилбензоиламинобензотиазол (VIв). Тщательно закрытую колбу со смесью 0,02 моль 2-метиламинотиазола или -бензотиазола, 0,1 моль NaOH, 40 мл воды и 0,03 моль хлористого бензоила встряхивают до исчезновения запаха последнего и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают водой, сушат на воздухе. Соединение Vв, выход 90%, $T_{\text{пл}}$ 65—66,5 °С (из петролейного эфира). Найдено: С 60,9; Н 5,0%. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено: С 60,5; Н 4,6%. Соединение VIв, выход 94%, $T_{\text{пл}}$ 115—116 °С (из петролейного эфира). Найдено: С 67,5; Н 4,7; S 12,1%. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено: С 67,1; Н 4,5; S 11,9%.

Тиацильные производные VIIa—v—Ха—в, XIa,в. Общая методика. Смесь 0,01 моль соответствующего ацильного производного, 0,011 моль P_2S_5 и 100 мл диоксана нагревают на кипящей водяной бане, контролируя ход реакции ТСХ на силуфол. После окончания реакции смесь выливают в воду, экстрагируют хлороформом или этилацетатом. Органический слой промывают несколько раз водой, сушат Na_2SO_4 . Растворитель отгоняют в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, элюируя смесью бензол—этилацетат, 4:1. В случае соединений Ха,в элюируют бензолом. Выходы, константы и данные элементного анализа для тиамидов приведены в табл. 1.

Внимание! Все операции необходимо проводить в вытяжном шкафу из-за очень неприятного запаха серных производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шейнкер Ю. Н., Кушкин В. В., Постовский И. Я. ЖФХ, 1957, т. 31, с. 214.
2. Шейнкер Ю. Н., Постовский И. Я., Воронина Н. М., Кушкин В. В. ЖФХ, 1957, т. 31, с. 1745.
3. Шейнкер Ю. Н. ДАН, 1957, т. 113, с. 1080.

4. Шейнкер Ю. Н., Переслени Е. М., Зосимова Н. П., Померанцев Ю. И. ЖФХ, 1959, т. 33, с. 2096.
5. Elguero J., Marzin C., Katritzky A. R., Linda P. The Tautomerism of Heterocycles. In: Adv. Heterocycl. Chem., 1976, N 1, 656 p.
6. Metzger J. V. Thiazole and Its Derivatives. N. Y.: Intersci. Publ., 1979, N 2.
7. Costakis E., Caronwe P. Canad. J. Chem., 1968, vol. 47, p. 4480.
8. Sucharda-Sobczyk A. Spektroskopia w podczerwieni układów amidowych. Wrocław: Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1981, s. 115.
9. Dziembowska T. Metody spektroskopii oscylacyjnej PWN. Warszawa, 1979, s. 246.
10. Sucharda-Sobczyk A. Spektroskopia w podczerwieni układów amidowych. Wrocław: Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1981, s. 246.
11. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate Molecular Orbital Theory. N. Y.: McGraw-Hill Book Company, 1970, p. 77.
12. Metzger J. V. Thiazole and Its Derivatives. N. Y.: Intersci. Publ., 1970, N 1.
13. Walter W., Voss J. The Chemistry of Amides. N. Y.: Intersci. Publ., 1970, p. 386.
14. Fischer F., Besthorn S. Ann., 1879, Bd 212, S. 329.

Технический университет в Щецине,
ПНР, Щецин 71065

Поступило 9 X 1986

Сельскохозяйственная академия,
ПНР, Щецин

УДК 547.873'789.6:543.422:668.819.45

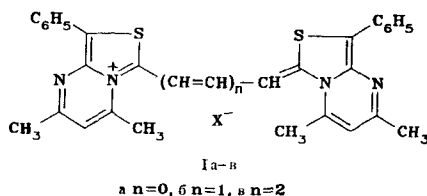
Ю. П. Ковтун, А. Д. Качковский, Н. Н. Романов

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ЯДРОМ ТИАЗОЛА

14*. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СИММЕТРИЧНЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ РЯДА ТИАЗОЛО[3,4-*b*] [1,2,4] ТРИАЗИНА

Синтезированы симметричные моно-, три- и пентаметицианиновые красители с ядром тиазола[3,4-*b*] [1,2,4] триазины. Проведен квантовохимический расчет распределения электронной плотности в молекулах красителей в основном, первом и втором возбужденных состояниях. Установлено, что первые два электронных перехода локализованы на одних и тех же атомах, и при возбуждении осуществляется перенос заряда на триазиновый фрагмент молекулы. С удлинением полиметиновой цепи уменьшается степень участия гетероциклического ядра в первом электронном переходе, ответственном за окраску красителя.

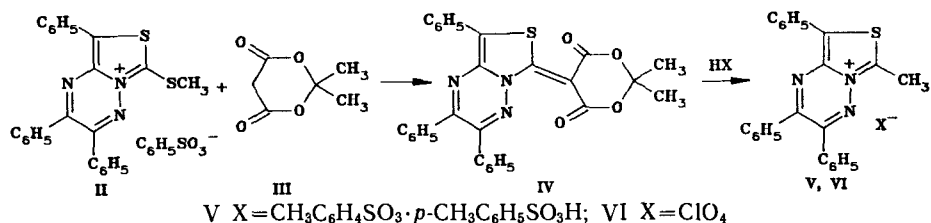
В видимой части спектров поглощения большинства полиметиновых красителей наблюдаются узкие высокоинтенсивные полосы, обусловленные первым $\pi-\pi^*$ -электронным переходом [2]. Этот переход локализован преимущественно на атомах полиметиновой цепи, где происходит максимальное изменение электронной плотности при первом возбуждении. Вторая, более коротковолновая, полоса чаще всего обусловлена $\pi-\pi^*$ -переходами в концевых гетероциклических остатках и наблюдается в ультрафиолетовой части спектра. С удлинением полиметиновой цепи симметричных цианинов на одну виниленовую группу наблюдается bathochromный сдвиг (~ 100 нм) [3] длинноволновой полосы поглощения, в то время как положение коротковолновой полосы практически не изменяется. Однако при исследовании спектральных характеристик полиметиновых красителей — производных тиазола[3,4-*a*] пиримидина Ia—в — установлено [4], что обе полосы поглощения растворов таких соединений наблюдаются в видимой части спектра, причем с удлинением цепи обе полосы смещаются в красную часть спектра: длинноволновая полоса — в большей степени, а коротковолновая — в меньшей (табл. 1). В связи с этим представляло интерес изучить взаимосвязь между химическим строением и спектральными характеристиками подобных красителей с другими концевыми гетероостатками.



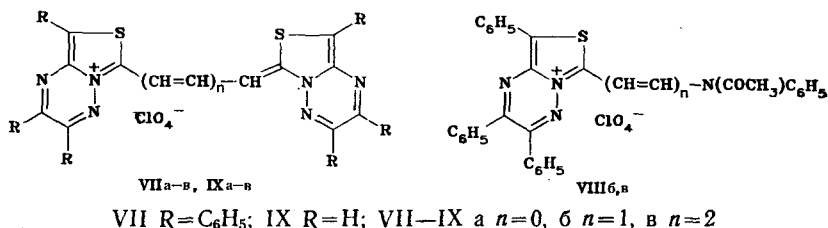
Синтезированные ранее 6-метилтиазамещенные тиазолотриазины типа II [6] могут быть использованы в синтезе мероцианинов или несимметричных монометицианинов. Для синтеза симметричных красителей необходимы соответствующие 6-метилтиазолотриазины, которые можно получить превращением активной алкилтиогруппы четвертичных солей в метильную [7] с помощью кислоты Мельдрума [8]. Действительно, бензолсульфонат II легко реагирует с кислотой Мельдрума III,

* Сообщение 13 см. [1].

а полученное производное IV расщепляется при нагревании с моногидратом *n*-толуолсульфокислоты. Однако толуолсульфонат продукта выделяется из реакционной массы в виде, вероятно, комплексной соли с *n*-толуолсульфокислотой. Такой состав соли V сохраняется в неизменном виде и после ее кристаллизации. При действии же на соль V перхлоратом натрия или хлорной кислотой образуется перхлорат VI.



Соли V и VI легко реагируют с электрофильными агентами, используемыми для синтеза полиметиновых красителей. Так, например, при взаимодействии перхлората VI с бензолсульфонатом II образуется симметричный монометинцианин VIIa, а с дифенилформамидином или гидрохлоридом дианила малонового альдегида в уксусном ангидриде — соответствующие промежуточные вещества VIIIб,в, которые, в свою очередь, реагируют с солями V и VI с образованием карбо- и дикарбоцианинов VIIб,в. Дикарбоцианин VIIв также получен с хорошим выходом в одну стадию взаимодействием соли VI с 1,1,3,3-тетраэтоксипропаном в уксусном ангидриде в присутствии триэтиламина.



Из квантовохимических расчетов, проведенных для катиона модельного тиазолотриазиния [5], следовало, что окраска соединений такого типа обусловлена переносом электронной плотности с ядра тиазола и экзотриазинного атома серы на ядро триазина. Этим объясняется в электронном спектре гипсохромный сдвиг (47 нм) при замене 6-метилтиогруппы в соли II метильной (соль VI). Аналогичный эффект наблюдался ранее в ряду солей тиазолопиримидиния [9, 10].

В видимой части спектров поглощения красителей VIIa—в (рис. 1) наблюдаются две полосы: коротковолновые — более узкие, с перегибом, характерным для длинноволновых полос обычных цианиновых

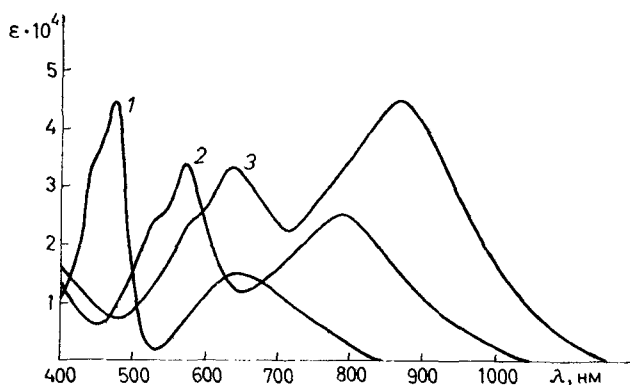


Рис. 1. УФ спектры поглощения соединений VIIa (1), VIIб (2) и VIIв (3).

Таблица 1

Спектры поглощения соединений Ia—в и VIIa—в

Соединение	λ_{max} , нм (lg ϵ)	$\Delta\lambda^1$, нм*	$\Delta\lambda^2$, нм*	ϵ_1/ϵ_2
Ia	430 (3,69), 625 (4,37)	—	—	4,78
Iб	470 (3,99), 805 (4,76)	180	40	5,68
Iв	498 (4,10), 895 (4,92)	90	28	6,59
VIIa	470 (4,65), 640 (4,19)	—	—	0,35
VIIб	568 (4,10), 790 (4,92)	150	98	0,74
VIIв	630 (4,52), 870 (4,65)	80	62	1,35

* $\Delta\lambda^1$, $\Delta\lambda^2$ — виниленовые сдвиги первой и второй полос поглощения.

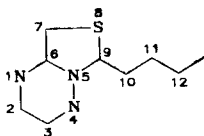
красителей, и широкие длинноволновые. По мере удлинения полиметиновой цепи красителей соотношение интенсивностей полос (ϵ_1/ϵ_2) изменяется. Если в монометинцианине IXa коротковолновое поглощение значительно интенсивнее длинноволнового, то в дикарбоцианине VIIв — наоборот. Значения виниленовых сдвигов для длинноволновых полос примерно соответствуют значениям, наблюдавшимся в ряду красителей ряда тиазоло[3,4-а]пиримидина (табл. 1), а для коротковолновых они существенно больше.

Присутствие двух полос поглощения в спектрах производных тиазоло[3,4-а]пиримидина, согласно квантовохимической оценке [4], объясняется наличием двух электронных $\pi-\pi^*$ -переходов, причем длинноволновый в основном локализован на полиметиновой цепочке, а коротковолновый обусловлен не только переносом электронной плотности в ядре (из тиазольного на электроноакцепторный пиримидиновый фрагмент), но и переносом заряда при возбуждении из полиметиновой цепи на атомы пиримидиновой части ядра. Учитывая информативность такого подхода для выявления природы и локализации электронных переходов, ответственных за окраску красителей такого типа, мы провели аналогичный расчет (в приближении ППП) [11, 12] распределения электронной плотности на атомах модельных соединений IXa—в в основном (табл. 2), первом и втором возбужденных состояниях (рис. 2, 3).

Из диаграмм перераспределения электронной плотности при первом и втором возбуждениях (рис. 2, 3) видно, что первый электронный пе-

Таблица 2

Распределение электронной плотности в катионах IXa—в в основном состоянии



Атом	Соединение			Атом	Соединение		
	IXa	IXб	IXв		IXa	IXб	IXв
N ₍₁₎	1,1305	1,1323	1,1333	C ₍₇₎	1,0584	1,0588	1,0611
C ₍₂₎	0,8677	0,8694	0,8705	S ₍₈₎	1,7500	1,7437	1,7438
C ₍₃₎	0,8575	0,8620	0,8651	C ₍₉₎	0,9829	0,9783	0,9794
N ₍₄₎	1,1996	1,1944	1,1920	C ₍₁₀₎	1,2069	1,1563	1,1435
N ₍₅₎	1,5135	1,5095	1,5094	C ₍₁₁₎	—	0,9231	0,9162
C ₍₆₎	1,0364	1,0364	1,0366	C ₍₁₂₎	—	—	1,0981

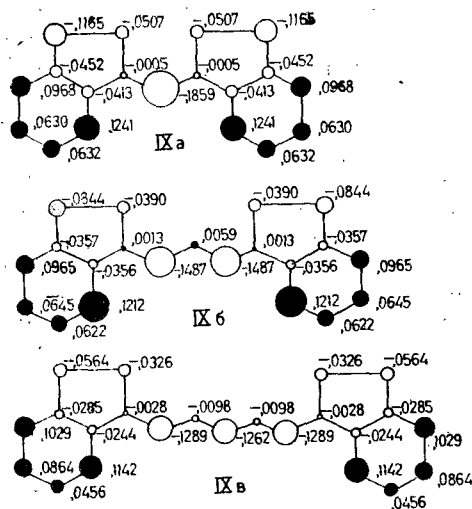
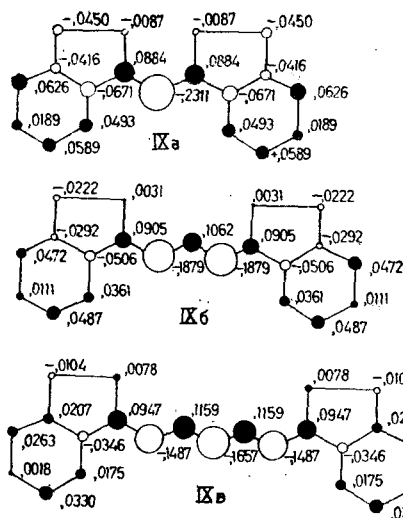


Рис. 2. Изменение электронной плотности при переходе молекулы из основного в первое возбужденное состояние для модельных соединений IXa—в.

Рис. 3. Изменение электронной плотности при переходе молекулы из основного во второе возбужденное состояние для модельных соединений IXa—в.

переход в основном обусловлен переносом электронной плотности с атомов углерода в четных положениях полиметиновой цепи не только на атомы углерода в нечетных положениях (цепочка Куна), как в случае красителей ряда тиазолопиримидина [4], но и в большей степени на атомы триазинового фрагмента молекулы. Степень участия последнего в электронном переходе уменьшается с удлинением полиметиновой цепи. Во втором же электронном переходе, подобно красителям ряда тиазолопиримидина, перенос электронной плотности осуществляется с тех же атомов полиметиновой цепи, а также с атомов тиазольного ядра на атомы триазинового фрагмента молекулы.

Таким образом, полученные данные указывают на значительное участие атомов гетероциклического ядра как в первом электронном переходе, ответственном за длинноволновую полосу поглощения красителей, так и во втором, ответственном за коротковолновую. Поскольку оба перехода локализованы в основном на одних и тех же атомах, становится понятной симбатность поведения обеих полос при изменении длины полиметиновой цепи красителей.

Анализируя зависимость окраски красителей Ia—в и VIIa—в как функцию строения гетероцикла, можно сказать, что замена атома углерода в положении 4 тиазолопиримидина атомом азота должна приводить к увеличению электроноакцепторности ядра. В результате этого должен увеличиться вклад мезомерных структур с локализацией отрицательного заряда на гетероостатке, что скажется на окраске соединений и распределении электронных плотностей в их молекулах.

Действительно, значение электронной плотности на атоме азота в положении 1 молекулы триазинового красителя VIIa в основном и первом возбужденном состояниях составляет 1,1305 (табл. 2) и 1,1931 (рис. 2), в то время как для аналогичного модельного пиримидинового производного — 1,1885 и 1,2000 соответственно [4].

Обобщая отмеченные выше спектральные особенности синтезированных цианинов VIIa—в, следует сказать, что в целом описываемые закономерности подобны наблюдаемым в красителях, молекулы которых содержат две хромофорные системы [13]. В молекулах соединений VIIa—в также имеются два электронных перехода сопоставимой энергии, которые, по-видимому, оказывают влияние друг на друга и оба определяются длиной полиметиновой цепи красителя.

При сопоставлении максимумов полос поглощения красителей ряда тиазолотриазина и тиазолопиримидинов Ia—в видно, что коротковолновые полосы всех цианинов VIIa—в расположены в более длинноволновой части спектра, а для длинноволновых полос батохромный сдвиг наблюдается только у монометинцианина VIIa (табл. 1). В случае же карбо- и дикарбоцианинов VIIб, в длинноволновые полосы уже смещены гипсохромно. Эти данные укладываются в рамки объяснения взаимодействия хромофоров в ряду бисцианиновых красителей. Согласно этой концепции, взаимодействие хромофоров в спектрах бисцианинов проявляется в раздвижении полос соответствующих монохромных систем («материнских красителей») и в изменении соотношения их интенсивностей. При этом перераспределение интенсивностей определяется углом между хромофорами, а степень взаимодействия — энергией электронных переходов [13].

Таким образом, глубокая окраска монометинцианина VIIa, по-видимому, обусловлена батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения в результате сильного взаимодействия близких по энергии электронных переходов в его молекуле. С удлинением полиметиновой цепи взаимодействие уменьшается, и полосы поглощения в дикарбоцианине VIIв можно считать в основном независимыми.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры получены на спектрофотометре СФ-8 в ацетонитриле, спектры ПМР — на спектрометре BS-467 (60 МГц) в CF_3COOH (ГМДС — внутренний стандарт). Характеристики соединений приведены в табл. 3.

2,3,8-Трифенил-6-[2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиден]-6Н-тиазоло-[3,4-*b*] [1,2,4]триазин (IV). Растворяют 5,7 г (10 ммоль) бензолсульфоната II в 50 мл спирта, добавляют 2,7 г (20 ммоль) кислоты Мельдрума [8] и 1 г (10 ммоль) триэтиламина. Выпавший продукт реакции отфильтровывают и промывают спиртом. Выход 4,9 г.

Соли 6-метил-2,3,8-трифенилтиазоло[3,4-*b*] [1,2,4]триазиния (V, VI). Смесь 5,1 г (10 ммоль) мероцианина IV и 5 г (25 ммоль) моногидрата *п*-толуолсульфокислоты нагревают 1 ч при 130 °С. Охлажденный расплав растворяют в 50 мл изопропанола, прибавляют 150 мл эфира, осадок *п*-толуолсульфоната V отфильтровывают и кристаллизуют. Перхлорат VI образуется при действии перхлората натрия на спиртовой раствор соли V. Спектр ПМР, δ: V — 1,93 (6H, с, 2CH_3 *п*-толуолсульфокислоты); 2,83 (3H, с, 6- CH_3); 6,40—7,30 м. д. (23H, м, аром.); VI — 2,71 (3H, с, 6- CH_3); 6,70—7,70 м. д. (15H, м, аром.). УФ спектр, λ_{max} (lg ε): V — 290 (4,26), 425 нм (3,70); VI — 303 (4,23), 423 нм (3,78).

Таблица 3

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	$T_{\text{пл.}}$, °С*	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
		Cl (N)	S		Cl (N)	S	
IV	224—225	(8,0)	6,2	$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$	(8,3)	6,3	97
V	126—127	(5,9)	13,2	$\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$	(5,8)	13,3	90
VI	243—244	5,5	6,7	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}_2$	5,4	6,7	95
VIIa	315—316	4,1	7,6	$\text{C}_{47}\text{H}_{31}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{S}_2$	4,2	7,6	73
VIIб	241—242	3,9	7,6	$\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{S}_2$	4,1	7,4	63
VIIв	211—212	3,8	7,2	$\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{S}_2$	4,0	7,2	22
VIIIб	251—252	5,5	5,2	$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}$	5,6	5,1	80
VIIIв	234—235	5,4	5,0	$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}$	5,4	4,9	62

* Соединение V кристаллизовали из бензола, VI — из спирта, VIIa — из смеси ДМФА — уксусная кислота, 1:3, VIIб — из смеси уксусная кислота — ацетонитрил, 5:1; VIIв пересаждали эфиром из ДМФА; VIIIб, в промывали спиртом.

Перхлорат 2,3,8-трифенил-6-[(2,3,8-трифенил-6(6H)-тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазинилиден)метил]тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазиния (VIIa). Смесь 0,24 г (0,5 ммоль) перхлората VI и 0,26 г (0,5 ммоль) бензолсульфоната II в 25 мл спирта нагревают до кипения и прибавляют 0,05 г (0,5 ммоль) триэтиламина. После охлаждения осадок отфильтровывают и кристаллизуют. Выход 0,31 г.

Перхлорат 6-(2-ацетанилидовинил)-2,3,8-трифенилтиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазиния (VIIIб). Смесь 0,48 г (1 ммоль) перхлората VI, 0,40 г (2 ммоль) дифенилформамидина и 5 мл уксусного ангидрида кипятят 5 мин. После охлаждения прибавляют 15 мл эфира, осадок отфильтровывают и промывают 10 мл горячего спирта. Выход 0,49 г.

Перхлорат 6-(4-ацетанилидо-1,3-бутадиенил)-2,3,8-трифенилтиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазиния (VIIIв) получают аналогично предыдущему из соли VI и гидрохлорида дианна малонового альдегида.

Перхлорат 2,3,8-трифенил-6-[3-(2,3,8-трифенил-6(6H)-тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазинилиден)пропенил]тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазиния (VIIб). Смесь 0,35 г (0,5 ммоль) соединения VIIIб, 0,24 г (0,5 ммоль) перхлората VI и 3 мл уксусного ангидрида нагревают до кипения, добавляют 0,05 г (0,5 ммоль) триэтиламина, быстро охлаждают до 20 °С и приливают 10 мл изопропанола. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают спиртом. Выход 0,27 г.

Перхлорат 2,3,8-трифенил-6-[5-(2,3,8-трифенил-6(6H)-тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазинилиден)-1,3-пентадиенил]тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазиния (VIIв) получен аналогично предыдущему из солей VI и VIIIв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеренко Ю. А., Ромацов Н. Н. ХГС, 1987, № 4, с. 551.
2. Dähne S. Z. Chem., 1970, Bd 10, S. 168.
3. Dähne S., Radeaglia R. Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 3673.
4. Dyadyusha G., Tolmachev A., Romanov N., Mikitenko E., Kachkovskiy A. Dyes and Pigments, 1983, vol. 4, p. 179.
5. Качковский А. Д., Ковтун Ю. П., Романов Н. Н. ХГС, 1986, № 12, с. 1693.
6. Ковтун Ю. П., Романов Н. Н. ХГС, 1985, № 4, с. 498.
7. Физер Л., Физер М. В кн.: Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 217.
8. Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И., Шулежко Л. М. Укр. хим. журн., 1975, т. 41, с. 284.
9. Микитенко Е. К., Романов Н. Н. ХГС, 1983, № 1, с. 42.
10. Микитенко Е. К., Романов Н. Н., Качковский А. Д. ХГС, 1982, № 5, с. 634.
11. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д., Романов Н. Н., Толмачев А. И. ХГС, 1980, № 12, с. 1618.
12. Tani T. J. Phot. Sci., 1971, vol. 19, p. 161.
13. Киприанов А. И. Усп. химии, 1971, т. 40, с. 1283.

Институт органической химии
АН Украинской ССР, Киев 252660

Поступило 29 X 1986
После переработки 4 V 1987

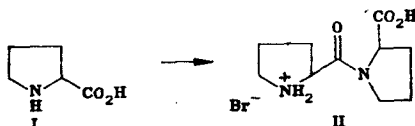
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.747.04:542.944.1

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОБРОМИДА ПРОЛИЛПРОЛИНА В УСЛОВИЯХ БРОМИРОВАНИЯ L-ПРОЛИНА

С целью синтеза новых производных пирролидина нами изучено бромирование L-пролина (I). Следует отметить, что алифатические α -аминокислоты при бромировании в воде декарбоксилируются с образованием соответствующих альдегидов [1].

Неожиданно оказалось, что бромирование L-пролина бромом в CCl_4 или диоксантибромидом в CHCl_3 при температуре 0—5 °C приводит к образованию с выходом до 60% оптически неактивного гидробромида дипептида — DL-пролилпролина (II).



Гидробромид II: $T_{\text{пл}}$ 171—172 °C (из метанола). ИК спектр (в вазелиновом масле): 2700—2300, 1590 (NH_2), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ в COOH), 1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ амид). Спектр ПМР (D_2O): 4,42 (уш. т, $J=6,5$ Гц, $\text{CO}-\text{CH}-\text{N}$); 3,51 (уш. т, $J=6,5$ Гц, CH_2-N), 2,80—1,91 м. д. (м, CH_2-CH_2); интегральные интенсивности сигналов соответственно 1:2:4. Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Замечено, что в ходе реакции бром взаимодействует и с солью II, что приводит к образованию побочного продукта в виде оранжевого масла, содержащего только ионный бром. Структура побочного продукта уточняется.

Обнаруженную реакцию можно рассматривать как новый одностадийный метод синтеза гидробромида DL-пролилпролина, не требующий использования защиты карбоксильной и аминогрупп исходной аминокислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1979, т. 1, с. 136.

Г. С. Микаелян, С. Г. Агбалян

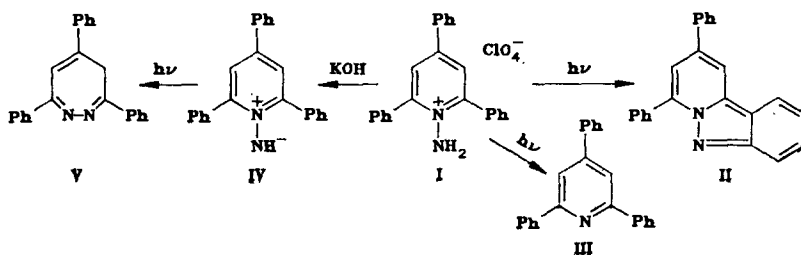
Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван 375094

Поступило 1 IV 1987
После переработки 17 VII 1987

УДК 547.892'821.3'759.4.07:541.14

ФОТОХИМИЯ ПЕРХЛОРАТА 1-АМИНО-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЯ

В отличие от фотоустойчивых солей 1-алкил-2,4,6-триарилпиридиния перхлорат 1-амино-2,4,6-трифенилпиридиния (I) при облучении переходит в полициклический фотопродукт II. Побочным фотохимическим процессом является образование 2,4,6-трифенилпиридина (III).



Обнаружена неожиданная зависимость относительных выходов фотопродуктов II и III от концентрации исходного соединения I. По спектрофотометрическим данным, при изменении концентрации от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л выход фотопродукта II падает практически от 100 до 42%, а выход трифенилпиридина возрастает соответственно до 58%. Квантовый выход фотореакции $I \rightarrow II$ при $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л составляет 0,03. В отличие от исходной соли I основание II растворимо в углеводородах. В масс-спектре имеется интенсивный пик молекулярного иона с m/z 320, что подтверждает сохранение двух атомов азота в молекуле. В ИК спектре фотопродукта II, в отличие от соли I, отсутствуют характеристические полосы поглощения амногруппы и перхлорат-аниона, но появляется полоса сопряженной связи $C=N$ в пятичленном цикле при 1650 см^{-1} . В спектре ПМР имеются лишь сигналы ароматических протонов в области 7,23—8,64 м. д. Легко идентифицируемый сигнал пиридиновых протонов (8,64 м. д.) является дублетом ($J = 2 \text{ Гц}$) в отличие от синглетного сигнала в симметричном исходном соединении I.

При добавлении в раствор щелочи перхлорат I переходит в бетанин IV, устойчивый в растворе, но быстро превращающийся в трифенилпиридин при попытке выделить его в кристаллическом состоянии. При фотовозбуждении бетанин IV количественно переходит в диазепин V, полученный ранее обычным путем [1]. Таким образом, путь протекания фотореакции существенно зависит от концентрации и pH среды.

Перхлорат I не флуоресцирует ни при 293, ни при 77 К. Тушение люминесценции связано, по-видимому, с переносом электрона с аминогруппы на пиридинный цикл, т. е. с формированием своеобразного «внутримолекулярного экзиплекса». Этот же процесс обуславливает и высокую реакционную способность аминогруппы, вовлекаемой в процесс фотоциклизации. Фотореакция $I \rightarrow II$ является, по нашим данным, первым примером реакции фотоциклизации с участием аминогруппы в заряженных системах.

1,3-Дифенил-4a,10-дигидропиридо[1,2-b]-2H-индазол (II) получают облучением 20 мг перхлората I в 500 мл этанола в кварцевом фотореакторе с ртутной лампой ДРТ-230 в течение 5 мин. Выход практически количественный. $T_{пл}$ 127°C (с разл., из гексана). Данные элементного анализа соответствуют вычисленным. УФ спектры (в этаноле): $\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}}$ 357 нм ($\lg \epsilon$ 4,26); $\lambda_{\text{max}}^{\text{флуор}}$ 480 нм (квантовый выход 0,25).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchardt O., Pedersen C. L., Svanholm U., Duffield A. M., Balaban A. T. Acta Chem. Scand., 1969, vol. 23, p. 3125.

В. М. Файгельман, Я. Р. Тымянский, Н. И. Макарова,
М. И. Княжанский, М. П. Жданова, Э. А. Звездина

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета
им. М. А. Суслова, Ростов-на-Дону 344104

Поступило 12 V 1987

СОДЕРЖАНИЕ

Ибатуллин У. Г., Геворкян А. А. Химические свойства 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов (обзор)	291
Мухамедова Л. А., Куришева Л. И., Хасянзянова Ф. С., Насыбуллина Ф. Г., Кудрявцева М. И., Иванов Б. Е. Взаимодействие оксидов сульфолена и 1-метилциклопентена с азидом натрия	305
Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С. Синтез азетидин-3-онов гетероциклизацией α -циклогексиламино- α' , β' -эпоксикетонов	307
Куликович О. Г., Тищенко И. Г., Ромашин Ю. Н. Превращение алкиловых эфиров 4-оксо-3-фенилтиоалкановых кислот в замещенные 4-фенилтио-2(5Н)-фураноны и 3-фенилтиофураны	313
Меликян Г. Г., Саргсян А. Б., Гири В. С., Григорян Р. Т., Баданян Ш. О. Синтез производных 4,5-дигидрофурана, фурана и гексагидробензофурана на основе сопряженных алкенинов	317
Москаленко А. С., Червин И. И., Просяник А. В., Костяновский Р. Г. Стереоселективное транс-Н-хлорирование К-соли метилового эфира азиридин-2,2-дихлоробоной кислоты	324
Орлов В. Д., Воробьева Н. П., Деменкова Н. Н., Чесновский В. С., Яременко Ф. Г. Азиридинылкетоны и их циклические анилы. 8. 1,2-Диарил-1,1а-дигидроазирино[1,2-а]хиноксалины на основе замещенных о-фенилендиаминов и халкондибромидов	328
Сигалов М. В., Шмидт Е. Ю., Трофимов Б. А. Протонированные формы N-винилпирролов	334
Шульга А. М., Пономарев Г. В. Порфирины. 23. Синтез и свойства этанбиспорфиринов	339
Анисимова В. А., Аскалanova О. И., Багдасаров К. Н., Черновьянц М. С. Взаимодействие 2-цианометилбензимидазола с галогеналкилами	345
Трофимов Б. А., Шапиро А. Б., Нестеренко Р. Н., Михалева А. И., Калабин Г. А., Голованова Н. И., Яковлева И. В., Коростова С. Е. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 36. Синтез 4,4,6,6-тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азаиндола, его нитрокислотного, винильного производных и спино-меченого сополимера	350
Абеле Э. М., Гольдберг Ю. Ш., Гаварс М. П., Гаухман А. П., Шиманская М. В. Синтез феноксипиридинов в условиях межфазного катализа	356
Зайцев Б. Е., Ждамаров О. С., Шебан Г. В., Плешаков В. Г., Григорьев Г. В., Простаков Н. С. Физико-химические свойства и строение 4-азафлуоренонов и 2,3-бензо-4-азафлуоренонов	361
Березин В. И., Березин В. В. Характеристические колебания 5-монозамещенных пиримидинов	367
Мамаев В. П., Михалева М. А., Шадрин А. И. Синтез 2,5'-бипиримидинов из замещенных 5-цианопиримидинов	371
Лихтеров В. Р., Кленович С. В., Этлис В. С., Царева Л. А., Померанцева Э. Г., Шмуйлович С. М. О меж-, внутримолекулярной перегруппировке триаллиловых эфиров циануровой кислоты	376
Пуоджюнайте Б. А., Янчене Р. А., Терентьев П. Б. Превращение дигидро-1,5-бензодиазепинонов-2 под действием уксусного ангидрида	380
Кругленко В. П., Идзиковский В. А., Кляев Н. А., Повстаной М. В. Конденсированные имидазо-1,2,4-азины. 19. Синтез 4-иминопроизводных 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2- <i>b</i>]-1,2,4-триазепина	386
Варламов С. В., Кадоркина Г. К., Костяновский Р. Г. Окси-, алкокси- и амно-метиллирование NH-оксазиридинов	390
Червин И. И., Носова В. С., Рудченко В. Ф., Шевченко В. И., Костяновский Р. Г. Стереохимия и конфигурационная стабильность циклических NH- и N-диметилкарбамоилдидналоксиамидов	396
Краюшкин М. М., Калик М. А., Завьялова В. К., Богданов В. С. Синтез и превращения сульфидов ряда тиофена. 42. Синтез и свойства некоторых 2-алкилтио(алкилсульфинил, алкилсульфонил)-3-тиофенкарбонитрил-N-оксидов	403
Ягодзиньски Т., Ягодзиньска Э., Дзембовска Т., Щодровска Б. Спектральные исследования таутомерного равновесия тиацальных производных 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола	410
Ковтун Ю. П., Качковский А. Д., Романов Н. Н. Конденсированные гетероциклы с ядром тиазола. 14. Природа электронных спектров симметричных полиметиленовых красителей ряда тиазола[3,4- <i>b</i>][1,2,4]триазина	418

Микаелян Г. С., Азбалаян С. Г. Образование гидробромнда пролилпролина в условиях бромирования L-пролина	424
Файгельман В. М., Тымянский Я. Р., Макарова Н. И., Княжанский М. И., Жданова М. П., Звездина Э. А. Фотохимия перхлората 1-амино-2,4,6-трифенилпирдиния	424

CONTENTS

<i>Ibatullin U. G., Gevorkyan A. A.</i> Chemical properties of 3,6- and 5,6-dihydro-2H-pyrans (review)	291
<i>Mukhamedova L. A., Kursheva L. I., Khasyanzyanova F. S., Nasybullina F. G., Kudryavtseva M. I., Ivanov B. E.</i> Interaction of sulpholene and 1-methylcyclopentene oxides with sodium azide	305
<i>Zvonok A. M., Kuz'menok N. M., Stanishevskii L. S.</i> Synthesis of azetidin-3-ones by α -cyclohexylamino- α' , β' -epoxyketone heterocyclization	307
<i>Kulinkovich O. G., Tishchenko I. G., Romashin Yu. N.</i> Transformation of alkyl 3-phenylthio-4-oxoalkane carboxylates into substituted 4-phenylthio-2(5H)-furanones and 3-phenylthiofuran	313
<i>Melikyan G. G., Sargsyan A. B., Giri V. S., Grigoryan R. T., Badanyan Sh. O.</i> Synthesis of 4,5-dihydrofuran, furan and hexahydrobenzofuran derivatives, based on conjugated alkenynes	317
<i>Moskalenko A. S., Chervin I. I., Prosyaniuk A. V., Kostyanovskii R. G.</i> Stereoselective <i>trans</i> -N-chlorination of the aziridine-2,2-dicarboxylic acid monomethyl ester K-salt	324
<i>Orlov V. D., Vorob'eva N. P., Demenkova N. N., Chesnovskii V. S., Yaremenko F. G.</i> Aiziridinylketones and their cyclic anils. 8. 1,2-Diaryl-1,1a-dihydroazirino[1,2-a]quinoxalines from substituted o-phenylenediamines and chalkone dibromides	328
<i>Sigalov M. V., Shmidt E. Yu., Trofimov B. A.</i> Protonated species of N-vinylpyrroles	334
<i>Shul'ga A. M., Ponomarev G. V.</i> Porphyrines. 23. Synthesis and properties of ethane-bis-porphyrines	339
<i>Anisimova V. A., Askalepova O. I., Bagdasarov K. N., Chernov'yants M. S.</i> Interaction of 2-cyanomethylbenzimidazole with alkyl halides	345
<i>Trofimov B. A., Shapiro A. B., Nesterenko R. N., Michaleva A. I., Kalabin G. A., Golovanova N. I., Yakovleva I. V., Korostova S. E.</i> Pyrroles from ketoximes and acetylene. 36. Synthesis of 4,4,6,6-tetramethyl-4,5,6,7-tetrahydro-5-azaindole, its nitroxyl and vinyl derivatives and spin-labelled copolymer	350
<i>Abele E. M., Gol'dberg Yu. Sh., Gavars M. P., Gaukhman A. P., Shiman-skaya M. V.</i> Synthesis of phenoxypyridines under conditions of phase transfer catalysis	356
<i>Zaitsev B. E., Zhdamarov O. S., Sheban G. V., Pleshakov V. G., Grigor'ev G. V., Prostakov N. S.</i> Physico-chemical properties and structure of 4-azafluorenones and 2,3-benzo-4-azafluorenones	361
<i>Berezin V. I., Berezin V. V.</i> Characteristic vibrations of 5-substituted pyrimidines	367
<i>Mamaev V. P., Mikhaleva M. A., Shadrina A. I.</i> Synthesis of 2,5'-bipyrimidines from substituted 5-cyanopyrimidines	371
<i>Likhterov V. R., Klenovich S. V., Etlis V. S., Tsareva L. A., Pomerantseva E. G., Shmuilovich S. M.</i> On inter-, intramolecular rearrangement of triallyl cyanurates	376
<i>Puodzhynaitė B. A., Yanchene R. A., Terent'ev P. B.</i> Transformation of dihydro-1,5-benzodiazepinones-2 by the treatment of acetic anhydride	380
<i>Kruglenko V. P., Idzikovskii V. A., Klyuev N. A., Povstyanoi M. V.</i> Condensed imidazo-1,2,4-azines. 19. Synthesis of 4-iminoderivatives of 2-methyl-7,8-diphenyl-5H-imidazo[1,2-b]-1,2,4-triazepine	386
<i>Varlamov S. V., Kadorkina G. K., Kostyanovskii R. G.</i> Hydroxy-, alkoxy- and aminomethylation of NH-oxaziridines	390
	427

<i>Chervin I. I., Nosova V. S., Rudchenko V. F., Shevchenko V. I., Kostyanovskii R. G.</i> Stereochemistry and configurational stability of cyclic NH- and N-dimethylcarbamoyldialkoxyamines	396
<i>Krayushkin M. M., Kalik M. A., Zav'yalova V. K., Bogdanov V. S.</i> Synthesis and transformations of the thiophene sulfides. 42. Synthesis and properties of some 2-alkylthio(alkylsulfinyl, alkylsulfonyl)-3-thiophenecarbonitrile-N-oxides . . .	403
<i>Jagodzinski T., Jagodzinska E., Dziembowska T., Szczodrowska B.</i> Spectroscopic investigation of tautomeric equilibrium for thioacyl-derivatives of 2-aminothiazole and 2-aminobenzothiazole	410
<i>Kovtun Yu. P., Kachkovskii A. D., Romanov N. N.</i> Condensed heterocycles with thiazole nucleus. 14. Analysis of electronic spectra of symmetrical polymethine dyes of thiazolo[3,4-b][1,2,4]triazine series	418

LETTERS TO THE EDITOR

<i>Mikaelyan G. S., Agbalyan S. G.</i> Formation of propylprolyne hydrobromide at bromination of L-prolyne	424
<i>Faigel'man V. M., Tymyanskii Ya. R., Makarova N. I., Knyazhanskii M. I., Zhdanova M. P., Zvezdina E. A.</i> Photochemistry of 1-amino-2,4,6-triphenylpyridinium perchlorate	424

УДК 547.811.04(047)

Ибатуллин У. Г., Геворкян А. А. Химические свойства 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов: Обзор. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 291—304. ISSN 0132-6244.

В обзоре рассмотрены химические свойства 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов, в частности реакции присоединения по двойной связи, раскрытия цикла, изомеризации с перемещением двойной связи и превращения под действием окислителей. Библиогр. 127 назв.

УДК 547.733'732'514.07:543.422

Мухамедова Л. А., Куршева Л. И., Хасяязанова Ф. С., Насыбуллина Ф. Г., Кудрявцева М. И., Иванов Б. Е. Взаимодействие окисей сульфолена и 1-метилциклопентена с азидом натрия. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 305—306. ISSN 0132-6244.

Окиси сульфолена и 1-метилциклопентена образуют с азидом натрия соответствующие азидоспирты. В случае окиси метилциклопентена атака осуществляется преимущественно по третичному атому углерода. Библиогр. 10 назв.

УДК 547.72.07'422:541.623:543.422

Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станисhevский Л. С. Синтез азетидин-3-онов гетероциклизацией α -циклогексиламино- α' , β' -эпоксикетонов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 307—312. ISSN 0132-6244.

Стереоспецифичная циклизация борфторидов 5-арил-2-метил-5-метокси-4-циклогексил-амино-1,2-эпоксипентаи-3-онов при нагревании в ацетоне или ацетонитриле приводит к 4-арилметоксиметил-2-гидроксиметил-2-метил-1-циклогексилазетидин-3-онам. Изучены некоторые химические превращения последних. Показано, что 2-метил-5-метокси-5-фенил-4-циклогексиламино-1,2-эпоксипентаи-3-ои в отличие от борфторидного комплекса циклизуется в смесь диастереомерных циклогексиламинотетрагидрофуран-3-онов. Табл. 1, библиогр. 14 назв.

УДК 547.722.2.07:542.957.2

Куликович О. Г., Тищенко И. Г., Ромашин Ю. Н. Превращение алкиловых эфиров 4-оксо-3-фенилтиоалкановых кислот в замещенные 4-фенилтио-2(5Н)-фураноны и 3-фенилтиофураны. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 313—316. ISSN 0132-6244.

Кипячение растворов метиловых и этиловых эфиров 3-фенилтио-4-оксоалкановых кислот в толуоле в присутствии *p*-толуолсульфокислоты приводит к хорошим выходами к замещенным 4-фенилтио-2(5Н)-фуранонам. Последние при взаимодействии с диэно-бутиллалюминийгидридом или магнийорганическими соединениями превращаются в соответствующие 3-фенилтиофураны. Табл. 3, библиогр. 14 назв.

УДК 547.284.3'315.3'361'722.3.07:542.954.2

Мелихан Г. Г., Саргсян А. Б., Гири В. С., Григорян Р. Т., Баданян Ш. О. Синтез производных 4,5-дигидрофурана, фурана и гексагидробензофурана на основе сопряженных алкенинов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 317—323. ISSN 0132-6244.

Изучена региохимия взаимодействия 1,2-, 1-замещенных производных 1-бутен-3-ина и его 4- и 2,4-замещенных производных изопреноидного типа с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном в присутствии окислительной системы ацетат марганца(II)—ацетат меди(II). Получены производные 4,5-дигидрофурана, фурана и гексагидробензофурана. Табл. 2, библиогр. 14 назв.

УДК 547.717.04:541.634:543.422.25

Москаленко А. С., Червин И. И., Просяник А. В., Костяновский Р. Г. Стереонизбирательное *транс*-N-хлорирование К-соли метилового эфира азириди-2,2-дикарбоновой кислоты. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 324—327. ISSN 0132-6244.

При хлорировании К-соли метилового эфира азириди-2,2-дикарбоновой кислоты образуется преимущественно *транс*-1-хлоразириди. Из него получены Ag-соль и далее смешанный метилэтиловый эфир, а также триметиламмониевая и α -фенилэтиламмониевая соли. В спектре ПМР Е-изомера последней наблюдаются сигналы диастереомеров, что открывает принципиальную возможность разделения на антиподы. Библиогр. 9 назв.

УДК 547.139.24'284.3'863.19:541.572.6'65

Орлов В. Д., Воробьева Н. П., Деменкова Н. Н., Чесновский В. С., Яременко Ф. Г. Азиридинилкетоны и их циклические анилы. 8. 1,2-Диарил-1,1а-дигидроазирино[1,2-а]-хиноксалины на основе замещенных о-фенилендиаминов и халкондибромидов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 328—333. ISSN 0132-6244.

Реакцией 4-R-замещенных ($R = \text{Br}, \text{Cl}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}\equiv\text{N}, \text{NO}_2$) 1,2-фенилендиаминов с 1,3-диарил-2,3-дибром-1-пропанами в присутствии триэтиламина получены 1,2-диарил-5-R-1,1а-дигидроазирино[1,2-а]хиноксалины, изомеризующиеся в кислой среде в 2-арил-3-арилметил-7-R-хиноксалины. Измерены дипольные моменты и обсуждена полярность синтезированных соединений. Табл. 3, ил. 1, библиогр. 11 назв.

УДК 547.742:541.682'55:543.422.25

Сигалов М. В., Шмидт Е. Ю., Трофимов Б. А. Протонированные формы N-винилпирролов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 334—338. ISSN 0132-6244.

Изучено взаимодействие хлористого водорода с N-винилпирролами при низких температурах. При -80°C протонируется α -положение гетероцикла, при более высокой температуре образуется продукт присоединения HCl к двойной связи и протонирования кольца. В хлорэтильном радикале продукта присоединения HCl к винильной группе связь C—Cl легко диссоциирует, благодаря чему происходит обратимое взаимопревращение энантиомеров в образовавшейся рацемической смеси. Путем введения диастероотпной метки (i-Pr) это взаимопревращение удается контролировать методом динамического ЯМР. Обнаружена зависимость энергии этого процесса от концентрации HCl и заместителей в цикле. Табл. 1, ил. 4, библиогр. 8 назв.

УДК 547.749'156.2.07:543.422.25

Шульга А. М., Пономарев Г. В. Порфирины. 23. Синтез и свойства этанбиспорфиринов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 339—344. ISSN 0132-6244.

Показано, что медные комплексы мезо-окси(алкокси)метилпорфиринов в трифторуксусной кислоте легко димеризуются с образованием медных комплексов этанбиспорфиринов. Осуществлено избирательное удаление одного атома меди из молекулы димера. Обнаружено неизвестное ранее превращение этанбиспорфиринов в этиленбиспорфирины. Ил. 1, библиогр. 13 назв.

УДК 547.785.5:542.953.5

Анисимова В. А., Аскалелова О. И., Багдасаров К. Н., Черновьянц М. С. Взаимодействие 2-цианометилбензимидазола с галогеналкилами. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 345—349. ISSN 0132-6244.

Изучено взаимодействие 2-цианометилбензимидазола с галогеналкилами в щелочной среде и в отсутствие протоноакцепторных агентов. Установлено, что наряду с N-моноалкилированием в зависимости от условий реакции протекает N,C- или N,N'-диалкилирование. Библиогр. 8 назв.

УДК 547.751'822.3.07:543.422

Трофимов Б. А., Шапиро А. Б., Нестеренко Р. Н., Михалева А. И., Калабин Г. А., Голованова Н. И., Яковлева И. В., Коростова С. Е. Пирролы из кетоксимов и ацетилен. 36. Синтез 4,4,6,6-тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азиндола, его нитроксильного, винильного производных и спин-меченого сополимера. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 350—355. ISSN 0132-6244.

Впервые успешно вовлечен в пиррольный синтез по реакции с ацетиленом в системе КОН—ДМСО оксим с нитроксильным центром — 2,2,6,6-тетраметил-1-нитрокси-4-оксиминопиперидин. Изучено также поведение в этой реакции оксимов 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидона и его 1-оксипроизводного. Синтезированы соответствующий 5-азиндол и его 5-нитроксильное и 1-винильное производное. Оксим 1-оксипиперидона-4 при $50-60^\circ\text{C}$ в условиях реакции претерпевает окислительное превращение в азиндол, тогда как при 105°C и избытке ацетилена происходит также восстановление гидроксигруппы. Образование пиррольного кольца не имеет радикальных стадий, тогда как винилирование образующихся пирролов, по-видимому, включает одноэлектронный перенос. 1-Винил-4,4,6,6-тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азиндол использован для получения спин-меченого полнвинилового спирта. Ил. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 547.822.5.04'823.07:541.128.1

Абеле Э. М., Гольдберг Ю. Ш., Гаварс М. П., Гаухман А. П., Шиманская М. В. Синтез феноксипиридинов в условиях межфазного катализа. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 356—360. ISSN 0132-6244.

Реакции галогенпиридинов с фенолятами щелочных металлов в двухфазной каталитической системе жидкость—твердое тело в отличие от межфазного катализа типа жидкость—жидкость позволяют получить 2-, 3- и 4-феноксипиридины из неактивированных бром- или хлорпиридинов и 2-хлорпикколинов. В полигалогенипиридинах замещению подвергаются атомы галогена в α - и β -положениях. Реакцией 2,3,5,6-тетрабромпиридина с дикалиевой солью пирокатехина получен 7,8-дибром-6-азафеноксай. Табл. 1, библиогр. 16 назв.

УДК 543.422.45:47:547.863.5'828

Зайцев Б. Е., Ждамаров О. С., Шебан Г. В., Плешаков В. Г., Григорьев Г. В., Простаков Н. С. Физико-химические свойства и строение 4-азафлуоренонов и 2,3-бензо-4-азафлуоренонов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 361—366. ISSN 0132-6244.

Представлены квантовохимические характеристики и результаты сравнительного изучения инфракрасных, электронных спектров поглощения и полярографического восстановления структурных аналогов алкалоида опиохина (1-метил-4-азафлуоренона) — метилсодержащих 4-азафлуоренонов (5Н-индено[1,2-*b*]пиридинов-5): 2-(5-,7-)-метил-, 2,7-диметил-, 2,7-диметил-4-нитро-4-азафлуоренонов, а также конденсированных 2,3-бензо-4-азафлуоренонов (6Н-индено[3,2-*b*]хинолинонов-6): незамещенного инденохинолина-6, 1-(9-)-метил-, 1,9-диметил-, 8,9-диметил-, 8,10-диметил- и 1,8,10-триметил-6Н-индено[3,2-*b*]хинолинонов-6. Табл. 4, ил. 1, библиогр. 19 назв.

УДК 543.422.4:547.853.7

Березин В. И., Березин В. В. Характеристические колебания 5-монозамещенных пиримидинов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 367—370. ISSN 0132-6244.

На основании теоретического расчета и изучения спектров 11 производных пиримидинов определены частотные интервалы локализации полос и дана их интерпретация по форме колебаний. Установлены группы характеристических и нехарактеристических колебаний ароматического остова 5-монозамещенных пиримидинов. Для нехарактеристических колебаний выделены группы заместителей с различной областью локализации частот ароматического остова. Табл. 3, ил. 1, библиогр. 9 назв.

УДК 547.855.07'853.7.04

[Мамаев В. П.], Михалева М. А., Шадрин А. И. Синтез 2,5'-бипиримидинов из замещенных 5-цианопиримидинов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 371—375. ISSN 0132-6244.

По реакции Пиннера из замещенных 5-цианопиримидинов получены амидины пиримидин-5-карбоновых кислот. При этом, независимо от наличия заместителя в положении 4 пиримидинового кольца, наблюдалось также образование эфиров и амидов тех же кислот. Конденсацией амидинов с замещенными акролеинами синтезированы производные новой системы 2,5'-бипиримидина. Библиогр. 23 назв.

УДК 547.491.8:542.952.4:541.128

Лихтеров В. Р., Кленович С. В., Этлис В. С., Царева Л. А., Померанцева Э. Г., Шмуйлович С. М. О меж-, внутримолекулярной перегруппировке триаллиловых эфиров циануровой кислоты. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 376—379. ISSN 0132-6244.

Показано, что каталитическая и термическая перегруппировки триаллиловых эфиров циануровой кислоты в эфиры нзоциануровой кислоты протекают по меж-, внутримолекулярному механизму. При проведении реакции со смесью гомологов образуются продукты перекрестного взаимодействия, а в присутствии гидроксилсодержащего соединения получают его аллиловый эфир и диаллилизоцианурат. Библиогр. 15 назв.

УДК 547.892.07:542.951:543.422'51

Проджюнайте Б. А., Янчене Р. А., Терентьев П. Б. Превращение дигидро-1,5-бензодиазепинонов-2 под действием уксусного ангидрида. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 380—385. ISSN 0132-6244.

Ацилирование 4-метил- и 4-фенил-2,3-дигидро-1,5-бензодиазепинонов-2 приводит к изомеризации или раскрытию гетероцикла в зависимости от условий проведения реакции. 1-Ацил-2,3-дигидро-1,5-бензодиазепиноны-2 не образуются. Табл. 3, библиогр. 15 назв.

УДК 547.892'781.5.07:543.422'51

Кругленко В. П., Идзиковский В. А., Ключев Н. А., Повстаной М. В. Конденсированные имидазо-1,2,4-азины. 19. Синтез 4-иминопроизводных 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 386—389. ISSN 0132-6244.

При замещении атома S в 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепинтione-4 действием азотсодержащих нуклеофилов синтезирован ряд новых 4-иминозамещенных 2-метил-7,8-дифенил-5Н-имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина. Показано, что для синтезированных соединений характерна форма иминов. Табл. 1, библиогр. 9 назв.

УДК 541.63:547.717.07

Варламов С. В., Кадоркина Г. К., Костяновский Р. Г. Окси-, алкокси- и аминометилирование NH-оксазиридинов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 390—395. ISSN 0132-6244.

3,3-Диметилноксазиридин с хлоралем и ацетальдегидом образует кристаллические N-(α -оксипалкил)оксазиридины, причем реакция с ацетальдегидом обратима. N-Аминометилирование NH-оксазиридинов не осуществляется, по-видимому, из-за склонности оксазиридинов к иминированию нуклеофилов. Слабонуклеофильные хлорметилфталимид и хлордиметилэтер эфир дают (имидометил)- и (метоксиметил)оксазиридины. 3,3-Диметилдизазиридин с избытком хлордиметилового эфира образует N-монометоксиметильное производное. Показано, что (α -оксипалкил)оксазиридины, (метоксиметил)замещенные оксазиридин и дизазиридин не вступают в реакции аминометилирования соединений с подвижным водородом. Библиогр. 16 назв.

УДК 547.875:793.6:541.63:543.422.25

Червин И. И., Носова В. С., Рудченко В. Ф., Шевченко В. И., Костяновский Р. Г. Стереохимия и конфигурационная стабильность циклических NH- и N-диметилкарбамоилдиалкоксиаминов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 396—402. ISSN 0132-6244.

На основании данных ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N установлено, что пергидро-1,3,2-диоксазин имеет конформацию кресло с экваториальной ориентацией протона NH, барьер инверсии атома N $\Delta G^\ddagger = 21,9$ ккал/моль. Преимущественный конформер его 4-метильного производного имеет конфигурацию 2e,4e, причем доля 2a,4e-конформера повышается с увеличением полярности растворителя. Для этих соединений найдены стереоспецифичные КССВ $^1J_{\text{e-HCONH-e}}$ (1,5 Гц), $^3J_{\text{HCONH-e}}$ (~ 5 Гц) и $^3J_{\text{HCONH-a}}$ (~ 5 Гц). 1,3,2-Диоксазолидин имеет конформацию «изогнутый конверт» с аксиальной ориентацией протона NH, для него найдена стереоспецифичная КССВ $^1J_{\text{e-HCONH-a}}$ (0,4 Гц). Оценка барьера инверсии атома N $\Delta G^\ddagger \sim 28$ ккал/моль сделана на основании повышения барьера инверсии атома N в N-диметилкарбамоил-1,3,2-диоксазолидине ($\Delta G^\ddagger = 15$ ккал/моль) по сравнению с шестичленным аналогом ($\Delta G^\ddagger = 9,8$ ккал/моль). Табл. 5, ил. 2, библиогр. 16 назв.

УДК 547.338.4:732.07

Краюшкин М. М., Калик М. А., Завьялова В. К., Богданов В. С. Синтез и превращения сульфидов ряда тиофена. 42. Синтез и свойства некоторых 2-алкилтио(алкилсульфинил, алкилсульфонил)-3-тиофенкарбонитрил-N-оксидов. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 403—409. ISSN 0132-6244.

Получены 3-тиофенкарбонитрил-N-оксиды, содержащие в положении 2 алкилтио-, алкилсульфинил-, алкилсульфонильные группы, легко вступающие в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения по связи C=C (стирол, N-фенилмаленимид) с образованием соответствующих 3,5-дизамещенных изоксазолинов-2. Табл. 2, библиогр. 8 назв.

УДК 543.422.4.6:547.789.1.6

Ягодзиньски Т., Ягодзиньска Э., Дзембовска Т., Щодровска Б. Спектральные исследования таутомерного равновесия тиоацильных производных 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 410—417. ISSN 0132-6244.

Методами УФ и ИК спектроскопии с использованием модельных соединений определено положение таутомерного равновесия для ряда тиоацильных производных 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола. Выполнены квантовохимические расчеты методом CNDO/2 для некоторых ацильных и тиоацильных производных 2-аминотиазола и 2-аминобензотиазола. Табл. 4, ил. 1, библиогр. 14 назв.

УДК 547.873:789.6:543.422:668.819.45

Ковтун Ю. П., Качковский А. Д., Романов Н. Н. Конденсированные гетероциклы с ядром тиазола. 14. Природа электронных спектров симметричных полиметиновых красителей ряда тиазола[3,4-b][1,2,4]триазина. — Химия гетероциклических соединений, 1988, № 3, с. 418—423. ISSN 0132-6244.

Синтезированы симметричные моно-, три- и пентаметилицазиноновые красители с ядром тиазола[3,4-b][1,2,4]триазина. Проведен квантовохимический расчет распределения электронной плотности в молекулах красителей в основном, первом и втором возбужденных состояниях. Установлено, что первые два электронных перехода локализованы на одних и тех же атомах красителей и при возбуждении осуществляется перенос заряда на триазинный фрагмент молекулы. С удлинением полиметиновой цепи уменьшается степень участия гетероциклического ядра в первом электронном переходе, ответственном за окраску красителя. Табл. 3, ил. 3, библиогр. 13 назв.