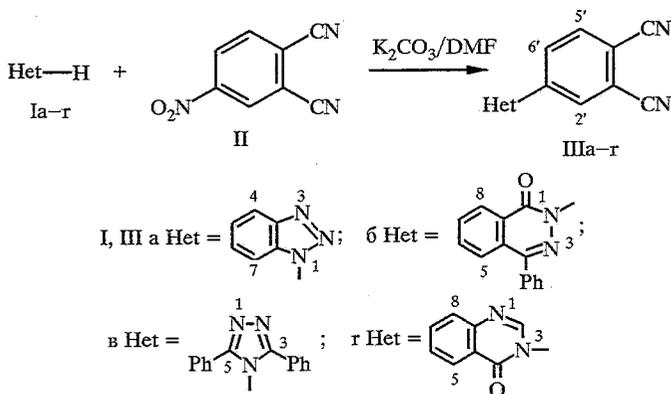


И. Г. Абрамов, В. В. Плахтинский, М. Б. Абрамова,
А. В. Смирнов, Г. Г. Красовская

СИНТЕЗ ГЕТЕРИЛФТАЛОНИТРИЛОВ

При взаимодействии 4-нитрофталонитрила с гетероциклическими N-нуклеофилами в присутствии карбоната калия образуются соответствующие гетерилфталонитрилы.

Ранее нами была исследована кинетика нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3- и 4-нитрофталонитрилах на арилоксигруппу под действием системы фенол — K_2CO_3 в водном ДМФА [1, 2] и показано, что зависимость скорости реакции от количества воды имеет экстремальный характер, а максимальная скорость достигается в 75% ДМФА для обоих динитрилов. Аналогичные зависимости отмечены при использовании в качестве нуклеофилов тиофенолов. В продолжение этих работ в аналогичных условиях нами была изучена реакция N-нуклеофилов Ia—г с 4-нитрофталонитрилом (II), приводящая к новым гетерилфталонитрилам IIIa—г:



В случае взаимодействия соединения II с бензотриазолом Ia при начальной концентрации исходных реагентов 0,03 моль/л добавление воды к реакционной массе (до 25% от объема последней) приводит к снижению скорости замещения вплоть до его прекращения. Очевидно, что введение воды не только не ускоряет реакцию (как в случае с O- и S-нуклеофилами), а наоборот, замедляет ее. Ингибирующее влияние воды отмечено и при реакции динитрила II с другими N-нуклеофилами Ib—г. По-видимому, при столь малых концентрациях реагентов вода, как протонный растворитель, сильно сольватирует данный нуклеофил. При анализе спектра ПМР установлено, что продукт представляет собой смесь (1,4 : 1) 1-(3',4'-дицианофенил)бензотриазола (IIIa) и его 2-замещенного изомера. При последующей перекристаллизации указанной смеси выделено индивидуальное соединение IIIa.

В исследуемой реакции реагентом, по-видимому, является образующийся *in situ* комплекс $[\text{HetH} \cdot K\text{HCO}_3]$, поскольку в наших ранних работах показано, что в присутствии воды при использовании предварительно полученного феноксида калия или непосредственно фенола и гидроксида калия наблюдается интенсивный гидролиз нитрильных групп, а в отсутствие депротонирующего агента реакция не идет.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			$T_{пл}$, °C (растворитель для кристаллизации)	ИК спектр, ν , $см^{-1}$	Спектр ПМР, δ , м. д., КССВ (J), Гц	Выход, %
		C	H	N				
IIIa	$C_{14}H_7N_5$	<u>68.22</u> 68,56	<u>3.06</u> 2,88	<u>28.41</u> 28,56	240...242 (ДМФА—этанол, 1 : 1)	2220 ($C \equiv N$)	7,55 (2H, м, 5- и 6-H); 7,96 (2H, м, 4- и 7-H); 8,36 (1H, д, $J = 9$, 5'-H); 8,76 (1H, д, д, $J = 9$, $J = 2$, 6'-H); 8,90 (1H, д, $J = 2$, 2'-H)	42
IIIб	$C_{22}H_{12}N_4O$	<u>76.17</u> 75,85	<u>3.48</u> 3,47	<u>16.12</u> 16,08	239...241 (ДМФА)	2230 ($C \equiv N$), 1668 ($C=O$)	7,61...8,49 (3H, м, 5-, 6- и 7-H); 7,61...8,01 (5H, м, Ph); 8,30 (1H, д, д, $J = 9$, $J = 2$, 6'-H); 8,38 (1H, д, $J = 9$, 5'-H); 8,49 (1H, м, 8-H); 8,63 (1H, д, $J = 2$, 2'-H)	82
IIIв	$C_{22}H_{13}N_5$	<u>75.55</u> 76,07	<u>3.82</u> 3,77	<u>19.86</u> 20,16	184...186 (ДМФА—этанол, 1 : 1)	2240 ($C \equiv N$)	7,54 (8H, м, 4 <i>o</i> - и <i>m</i> -Hр h); 7,95 (1H, д, д, $J = 9$, $J = 2$, 6'-H); 8,16 (2H, м, 2 <i>p</i> -Hр h); 8,27 (1H, д, $J = 9$, 5'-H); 8,36 (1H, д, $J = 2$, 2'-H)	56
IIIг	$C_{16}H_8N_4O$	<u>70.20</u> 70,48	<u>3.06</u> 2,96	<u>20.42</u> 20,55	>300 (ДМФА)	2230 ($C \equiv N$), 1680 ($C=O$)	7,65...8,25 (4H, м, H _{нет}); 8,22 (1H, д, д, $J = 9$, $J = 9$, 6'-H); 8,38 (1H, д, $J = 9$, 5'-H); 8,43 (1H, с, 2-H); 8,48 (1H, д, $J = 2$, 2'-H)	69

При проведении данной реакции в безводном ДМФА становится возможным применение в качестве щелочного агента КОН, что способствует повышению скорости реакции. Однако в случае использования в качестве нуклеофила 3,5-дифенил-1,2,4-триазола (Iв) скорость ниже, чем с K_2CO_3 .

Синтезированные гетерилфталонитрилы IIIа—г (см. таблицу) — бесцветные кристаллические вещества, строение которых подтверждено их спектральными характеристиками. В ИК спектрах этих соединений имеются характеристичные полосы поглощения валентных колебаний связи $C \equiv N$ в области $2220...2240\text{ см}^{-1}$ и отсутствуют полосы поглощения группы NH ($3130...3300\text{ см}^{-1}$) и NO_2 ($1345, 1525\text{ см}^{-1}$), наблюдаемые в соединениях Ia—г и II соответственно [3]. В спектрах ПМР присутствуют сигналы ароматических протонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полярографический анализ проб на содержание нитросоединений проводили на приборе LP-7 в термостатируемой при $298 \pm 0,5\text{ К}$ ячейке с ртутным капаяющим и насыщенным каломельным электродом в 50% этаноле на фоне Et_4NBr . Расчет концентраций проводили известным методом добавок [4]. ИК спектры записывали на приборе IR-75 для суспензий в вазелиновом масле. Спектры ПМР получены для растворов в $DMCO-D_6$ на спектрометре Bruker AC-300 с рабочей частотой 300,13 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

1-(3',4'-Дицианофенил)бензотриазол (IIIа). К 30 мл ДМФА при перемешивании последовательно добавляют 1,2 г (0,01 моль) бензотриазола Ia, 1,38 г (0,01 моль) безводного K_2CO_3 и 1,73 г (0,01 моль) 4-нитрофталонитрила II. Полученную смесь интенсивно перемешивают 1 ч при $70...80\text{ }^\circ\text{C}$. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу выливают в 100 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют. Аналогично из соединений Ib—г получают 2-(3',4'-дицианодифенил)фталазин IIIб, 4-(3',4'-дицианодифенил)-3,5-дифенил-1,2,4-триазол IIIв и 3-(3',4'-дицианодифенил)хиназолин-4-он IIIг соответственно. Характеристики синтезированных продуктов IIIа—г приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канинский П. С., Плахтинский В. В., Абрамов И. Г., Ясинский О. А., Миронов Г. С. // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28, № 6. — С. 1232.
2. Плахтинский В. В., Абрамов И. Г., Миронов Г. С., Ясинский О. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. — 1997. — Т. 40, вып. 2. — С. 31.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. Е. Л. Розенберга, С. И. Коппель. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
4. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. — Л.: Химия, 1975. — 325 с.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль 150023, Россия

Поступило в редакцию 03.07.98
После доработки 17.12.98