

М. В. Вовк, И. Ф. Цымбал

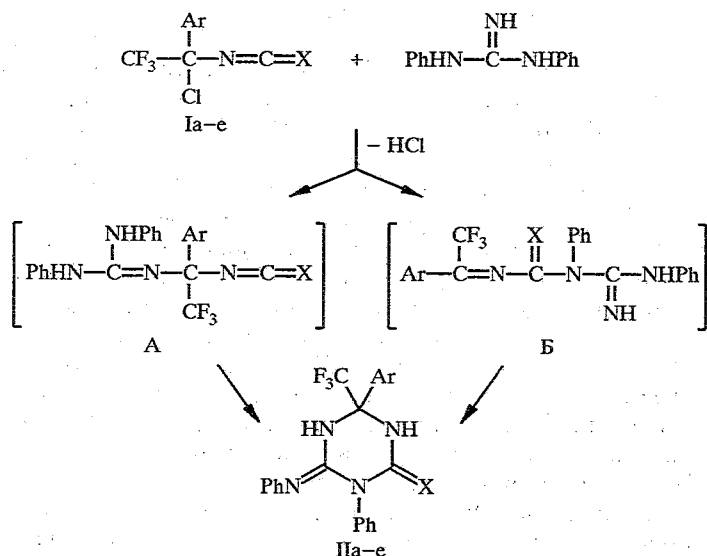
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ХЛОРАЛКИЛГЕТЕРОКУМУЛЕНОВ С ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ. СИНТЕЗ И ИК СПЕКТРЫ 2-АРИЛ-2-ТРИФТОРМЕТИЛ-4-ОКСО(ИМИНО)-6-ИМИНО-ПЕРГИДРО-1,3,5-ТРИАЗИНОВ

1-Хлор-1-арил-2,2,2-трифторэтилгетерокумулены (изоцианаты и карбодиимиды) подвергаются региоселективной циклизации с дифенилгуанидином с образованием 2-арил-2-трифторметил-4-оксо(имино)-6-иминопергидро-1,3,5-триазинов. Методом ИК спектроскопии для 4-оксопроизводных 1,3,5-триазинов обнаружена склонность к образованию межмолекулярных ассоциатов или внутримолекулярной водородной связи, а для 4-иминопроизводных 1,3,5-триазинов — прототропная изомеризация в системе связей —NH—C=NPh .

Ранее [1—3] нами были изучены реакции 1-хлоралкилгетерокумуленов с 1,3-бифункциональными нуклеофильными реагентами — N,N' -дизамещенными мочевинами и тиомочевинами. Было установлено, что первичная стадия таких взаимодействий, как правило, контролируется природой амбидентного нуклеофила. На характер же конечных продуктов оказывает влияние и природа электрофильной компоненты — 1-хлоралкилгетерокумулена (изоцианата или карбодиимида). В частности N,N' -дизамещенные мочевины ацилируются 1-хлоралкилизотиоцианатами по атому азота с образованием N -алкилиденбиуретов, которые при повышенных температурах могут циклизоваться в замещенные пергидро-1,3,5-триазин-4,6-дионы [1]. В свою очередь, N,N' -дизамещенные тиомочевины алкилируются 1-хлоралкилгетерокумуленами по атому серы с первоначальным образованием 1-(карбаминоилтио)алкилгетерокумуленов, из которых изоцианаты сразу же циклизуются в производные 1,3,5-тиадиазинов [2], а карбодиимиды не подвергаются дальнейшим превращениям [3]. Для выяснения влияния природы n -компоненты амбидентной системы на характер циклоконденсации с 1-хлоралкилгетерокумуленами и синтеза новых функционализированных 1,3,5-триазинов в настоящей работе в реакции с 1-хлоралкилгетерокумуленами был изучен иминоаналог N,N' -дизамещенных мочевин и тиомочевины — N,N' -дифенилгуанидин.

Установлено, что 1-хлоралкилгетерокумулены (Ia—e), независимо от природы заместителя X, в присутствии органического основания региоселективно циклизуются с N,N' -дифенилгуанидином с образованием с высоким выходом 2-арил-2-трифторметил-4-оксо(имино)-6-иминопергидро-1,3,5-триазинов IIa—e (табл. 1). В отличие от мочевины [1] и тиомочевины [2] реакция протекает не при комнатной температуре, а при двухчасовом кипячении в бензоле. В таких условиях не удастся осуществить спектральный контроль за образованием возможных ациклических промежуточных соединений (ср. [2, 4, 5]). В спектрах ЯМР ^{19}F проб, отобранных после 1 ч нагревания реагентов, имеются сигналы исходного гетерокумулена и конечного продукта. Вместе с тем структура образующихся соединений IIa—e позволяет предположить, что реакция протекает через стадию образования продуктов алкилирования более нуклеофильного иминного атома азота А, которые за счет атаки иминогруппы по сильноэлектрофильному гетерокумуленовому фрагменту сразу же циклизуются в производные триазинов IIa—e. Пониженная по сравнению с C=S группой нуклеофильность C=NH группы, вероятно, является причиной более жестких, по сравнению с тиомочевинами, условий проведения реакции.

Нельзя также полностью исключить и возможного первоначального образования продуктов N-ацилирования типа Б, хотя их последующая циклизация должна бы осуществляться при более высоких температурах [1] и быть менее селективной.



I, II а, д Ar = Ph, б, е Ar = 4-CH₃C₆H₄, в Ar = 4-CH₃OC₆H₄, г Ar = 4-ClC₆H₄.
I, II а, б, в, г X = O; I, II д, е X = NPh

Производные 4-оксо(имино)-1,3,5-триазинов IIa—e — бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, ЯМР спектральные характеристики которых (табл. 1) не противоречат их циклическому строению. Однако за счет наличия в данных гетероциклических системах потенциальных прототропных фрагментов —NH—C=O и —NH—C=N— спектры ЯМР будут адекватными только в условиях их регистрации (высокополярный растворитель (CD₃)₂CO). Так, спектры ЯМР ¹⁹F 4-оксо-1,3,5-триазинов IIa—г содержат синглетные сигналы в области 73 м. д., что характерно для групп CF₃, связанных с аминальным фрагментом [6], и подтверждает приписанную им структуру. В то же время в 4-имино-1,3,5-триазинах IIд,е группа CF₃ проявляется в области 80 м. д., что типично для таких групп, связанных с имиальным фрагментом [7]. Поэтому для дополнительного подтверждения строения соединений типа II, а также для выявления в них возможных внутри- и межмолекулярных взаимодействий за счет уреидного и/или гуанидинового фрагментов циклической системы на примере соединений IIa,б,д,е были подробно изучены их ИК спектры как в твердом состоянии, так и в растворах различной полярности — CCl₄ и CH₂Cl₂.

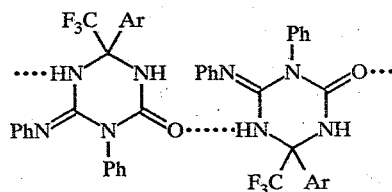
Частоты полос ИК спектров в области 1600...1750 и 3200...3450 см⁻¹ и их отнесения приведены в табл. 2. Данные таблицы подтверждают приписанную соединениям II структуру в твердом состоянии. Полосы 1663 (IIa) и 1667 (IIб) следует отнести к колебаниям связи C=N, а полосы 1713 (IIa) и 1717 см⁻¹ (IIб) — к колебаниям связи C=O. Группы N—H поглощают при 3210, 3408 и 3423 (IIa) и 3214, 3411 и 3426 см⁻¹ (IIб). Для соединений IIд,е в области поглощения ν(C=N) наблюдается по одной интенсивной полосе при 1690 и 1696 см⁻¹ соответственно. Область поглощения ν(N—H) характеризуется двумя сильноперекрывающимися полосами с частотами пиков при 3415 и 3425 для IIд и 3420 и 3427 см⁻¹ для IIе.

Исследование растворов соединений IIa,б,д,е в CCl₄ проводили в диапазоне температур 15...75 °C. Вследствие плохой растворимости указанных веществ в CCl₄ не было возможности готовить заранее растворы

заданной концентрации. Поэтому за исходную концентрацию X принималась концентрация насыщенного и отфильтрованного раствора при 15°C . Спектры исходной концентрации X записывали в кювете толщиной 2,91 мм, а концентрации $X/6,86$ ($19,96/2,91 = 6,86$) в кювете толщиной 19,96 мм. Проведенные измерения свидетельствуют о том, что интенсивность полос $\text{Па},6$ при 1665 и 1667 см^{-1} практически не изменяется, зато полосы в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ существенно меняют интенсивность. Так, при концентрации ($C = X$) наблюдаются полосы 1715 и 1734 для Па , а также 1718 и 1738 см^{-1} для Пб с незначительной разницей в интенсивности ($D = 0,5318$ и $0,6343$ для Па , $D = 0,5460$ и $0,6490$ для Пб). При $C = X/6,86$ проявляется только полоса 1734 для Па (1737 см^{-1} для Пб) с низкочастотным плечом со значительно увеличенной интенсивностью ($D = 0,8800$ для Па и $0,8755$ для Пб). Полоса $\nu(\text{N—H})$ при $C = X$ двойная с частотой пиков 3413 и 3422 для Па , 3414 и 3425 см^{-1} для Пб примерно одинаковой интенсивности. При $C = X/6,86$ эта полоса также двойная, но пиковая интенсивность более высокочастотной компоненты увеличена. Изучение спектров растворов концентрации $X/6,86$ при $17, 50$ и 70°C показало, что полоса 1665 (1667 см^{-1}) увеличивается от $D = 0,8800$ до $D = 1,0403$ для Па и от $D = 0,8755$ до $D = 0,0803$ для Пб за счет уменьшения низкочастотного плеча. При нагревании также увеличивается пиковая интенсивность более высокочастотной полосы 3422 (3425 см^{-1}) связи N—H и происходит уменьшение интенсивности полосы 3225 (3228 см^{-1}). Полученные результаты позволяют утверждать, что для 4-оксопроизводных триазинов $\text{Па},6$ как в твердом состоянии, так и в растворе CCl_4 наблюдается межмолекулярная ассоциация с участием C=O и N—H групп.

Полосы ассоциированных C=O групп проявляются в области 1715 для Па (1718 для Пб), а N—H групп, в зависимости от агрегатного состояния, при 3210 для Па (3214 для Пб) или 3225 для Па (3228 см^{-1} для Пб).

Полосы группы C=O в мономерном состоянии — 1734 для Па (1738 см^{-1} для Пб). Мономерные группы N—H , участвующие в ассоциации, имеют частоту 3422 для Па или 3425 см^{-1} для Пб . В то же время группы N—H в положении 2 гетерокольца, не участвующие в межмолекулярной ассоциации, поглощают при 3413 для Па или 3414 см^{-1} для Пб .



Возможность образования ассоциатов в виде димерных ячеек маловероятна, поскольку в ИК спектрах и в твердом состоянии, и в растворе CCl_4 наблюдаются две мономерные полосы N—H .

ИК спектры соединений $\text{Па},6$ в растворе CH_2Cl_2 проявляются в виде интенсивных полос поглощения групп C=N соответственно при $1667, 1670$ и C=O соответственно при $1720, 1724\text{ см}^{-1}$. В области $3200\text{--}3450$ отсутствуют полосы около 3220 и проявляется одна полоса $\nu(\text{N—H})$ при 3413 для Па (3415 см^{-1} для Пб) с низкочастотным плечом. Подобная спектральная картина является свидетельством отсутствия в растворе CH_2Cl_2 межмолекулярной ассоциации и, возможно, участия группы N—H в образовании внутримолекулярной водородной связи с C=O группой.

ИК спектры 4-иминопроизводных 1,3,5-триазинов $\text{Пд},e$ в растворе CCl_4 в области $1600\text{--}1750$ и $3400\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, как видно из табл. 2, проявляются в виде двух полос, частота, форма и интенсивность которых при различной концентрации не изменяются. Исследование растворов в диапазоне температур $15\text{--}70^\circ\text{C}$ показало, что с повышением температуры интенсив-

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений Па—е

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			Т _{пл.} , °С	Спектры ЯМР в (CD ₃) ₂ CO, δ , м. д.		Выход, %
		С	Н	N		ЯМР ¹ H	ЯМР ¹⁹ F	
Па	C ₂₂ H ₁₇ F ₃ N ₄ O	64,43 64,38	4,14 4,17	13,97 13,65	201...202	8,16 (1H, с, NH); 7,88 (1H, уш. с, NH); 7,60...6,81 (15H, м, C ₆ H ₅)	73,92	65
Пб	C ₂₃ H ₁₉ F ₃ N ₄ O	64,71 65,09	4,49 4,51	12,86 13,12	207...208	7,80 (1H, с, NH); 7,72 (1H, с, NH); 7,51...6,90 (14H, м, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄); 2,24 (3H, с, CH ₃)	73,43	69
Пв	C ₂₃ H ₁₉ F ₃ N ₄ O ₂	62,90 62,72	4,34 4,35	12,80 12,72	188...189	8,00 (1H, с, NH); 7,72 (1H, с, NH); 7,50...6,90 (14H, м, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄); 3,67 (3H, с, CH ₃ O)	73,16	71
Пг	C ₂₂ H ₁₆ ClF ₃ N ₄ O	59,55 59,42	3,50 3,65	12,72 12,59	197...198	8,18 (1H, с, NH); 7,89 (1H, с, NH); 7,51...6,93 (14H, м, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄)	73,38	68
Пд	C ₂₈ H ₂₂ F ₃ N ₅	69,42 69,27	4,65 4,57	14,13 14,42	199...200	7,85 (2H, уш. с, NH); 7,51...6,89 (20H, м, C ₆ H ₅)	80,62	63
Пе	C ₂₉ H ₂₄ F ₃ N ₅	70,06 69,73	4,90 4,82	14,27 14,02	186...187	7,73 (2H, уш. с, NH); 7,52...6,82 (19H, м, C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄); 2,21 (3H, с, CH ₃ O)	80,63	58

ность полос слабо уменьшается, причем более высокочастотные полосы 1713, 3436 для Пд и 1719, 3440 для Пе уменьшаются сильнее более низкочастотных 1673, 3425 для Пд и 1676, 3429 см⁻¹ для Пе. Этот факт указывает, что анализируемые полосы следует отнести к колебаниям связей соответственно C=N и N—N мономерных молекул. Появление в растворе CCl₄ новой полосы (1713 для Пд и 1719 для Пе) и изменение частоты только одной из полос в области 3400...3450 свидетельствует о том, что триазины Пд,е в этих условиях существуют в форме изомеров (Пд,б) с кольцевой связью C=N,

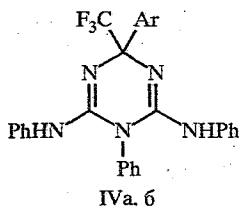
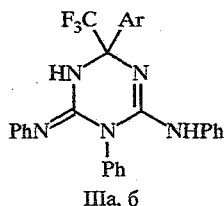
Таблица 2

ИК спектры соединений Па,б,д,е

Соединение	ν N—H			ν C=O			ν C=N		
	KBr	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	KBr	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	KBr	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂
Па	3210, 3408, 3423	3225, 3413, 3422	3413	1713	1715, 1734	1720	1663	1665	1667
Пб	3214, 3413, 3423	3228, 3414, 3425	3415	1713	1718, 1738	1724	1667	1667	1670
Пд	3415, 3425	3425, 3436	3429				1690	1673, 1713	1675 пл, 1713
Пе	3420, 3427	3429, 3440	3429				1696	1676, 1719	1675 пл, 1713

которая поглощает при 1713 для Пд (1719 см^{-1} для Пе). Полосы при 1675 и 1676 в Пд и Пе соответственно относятся к колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ экзодиклического фрагмента $\text{PhN}=\text{C}$, частота которого близка к таковой (1665 см^{-1}) для полосы $\text{C}=\text{N}$ в растворе CCl_4 , взятого в качестве модельного соединения дифенилгуанидина. Полосы $\nu(\text{N}-\text{H})$ при 3425 для Пд и 3429 для Пе, которые сохраняются неизменными при переходе от таблеток КВг к раствору CCl_4 , очевидно, относятся к колебаниям группы $\text{N}-\text{H}$ в положении 3 кольца, а полосы 3436 для Пд и 3440 см^{-1} для Пе — к колебаниям экзодиклического фрагмента PhNH .

В ИК спектрах 4,6-дииминозамещенных триазинов Пд,е в растворе CH_2Cl_2 имеется по одной интенсивной полосе $\nu(\text{N}-\text{H})$ — 3429 и $\nu(\text{C}=\text{N})$ — 1713 см^{-1} . Стократное разбавление исходного раствора при условии $\text{C} = \text{const}$, а также изменение температуры раствора от 15 до 40°C не влияет на частотное положение и интенсивность указанных полос, что подтверждает их мономерный характер и служит весоым доказательством прототропного превращения в более полярную форму (IVa,б).



III, IV a Ar = Ph, б Ar = 4-MeC₆H₄

Иминальный фрагмент изомерной формы (IVa,б) фиксируется в спектрах ЯМР ^{19}F синглетным сигналом группы CF_3 в области 81 м. д.

Проведенное спектральное исследование позволило, в зависимости от агрегатного состояния веществ и природы растворителя, выявить различия в структуре 4-оксо-1,3,5-триазинов Па,б и их иминоаналогов Пд,е. Для 4-оксопроизводных термодинамически выгодным является образование межмолекулярных ассоциатов или внутримолекулярных водородных связей. В свою очередь, 4-иминопроизводные в растворах склонны к прототропным изомерным превращениям в системе связей $-\text{NH}-\text{C}=\text{NPh}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F измерены на спектрометре Gemini 200 фирмы Varian (внутренний стандарт соответственно ГМДС, CFCl_3). ИК спектральные исследования проведены на приборе Specord M-80.

2-Арил-2-трифторметил-4-оксо(имино)-6-иминопергидро-1,3,5-триазины (Па—е). К раствору 5 ммоль гетерокумулена Ia—е в 30 мл бензола добавляют 1,05 г (5 ммоль) дифенилгуанидина, а затем при перемешивании раствор 0,5 г (5 ммоль) триэтиламина в 20 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают при кипячении 2 ч, фильтруют горячей. Фильтрат упаривают, остаток очищают кристаллизацией из бензола или смеси бензол—гексан. Характеристики соединений Па—е приведены в табл. 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вовк М. В. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32. — С. 798.
2. Вовк М. В., Давидюк Ю. Н., Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. — 1992. — Т. 58. — С. 54.
3. Вовк М. В., Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. — 1994. — Т. 60. — С. 566.
4. Вовк М. В., Пироженов В. В. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 95.
5. Вовк М. В., Дорохов В. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1994. — Т. 37. — С. 22.
6. Вовк М. В., Давидюк Ю. Н., Чернега А. Н., Цымбал И. Ф., Самарай Л. И. // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28. — С. 2042.
7. Moore L. O. // J. Org. Chem. — 1966. — Vol. 31. — P. 3910.