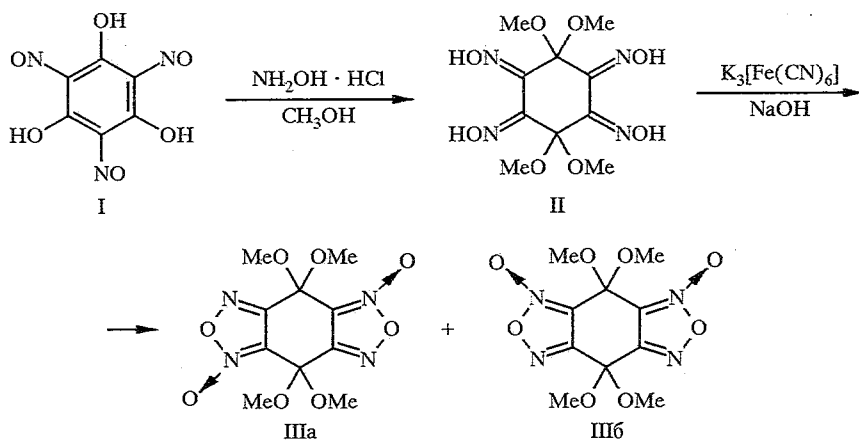


В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский, Г. Х. Хисамутдинов

ОБРАЗОВАНИЕ 1,1,4,4-ТЕТРАМЕТОКСИ-2,3,5,6-ТЕТРАГИДРОКСИМИНО- ЦИКЛОГЕКСАНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИНИТРОЗОФЛОРОГЛЮЦИНА С СОЛЯНОКИСЛЫМ ГИДРОКСИЛАМИНОМ В МЕТАНОЛЕ

Тринитрозофлороглюцин при обработке солянокислым гидроксиламином в метаноле образует 1,1,4,4-тетраметокси-2,3,5,6-тетрагидроксиминоциклогексан. При окислении последнего железосинеродистым калием в щелочной среде получена смесь изомерных 4,4,8,8-тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с:4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол-1,5-диоксида и 4,4,8,8-тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с:4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол-1,7-диоксида. Отщепление N-оксидных групп в этих соединениях под действием триэтилфосфита и дальнейший гидролиз дикетальных группировок приводят к 4,8-диоксо-4Н,8Н-бензо[1,2-с:4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазолу. При его взаимодействии с малондинитрилом получается 4,8-ди(дицианометилен)-4Н,8Н-бензо[1,2-с:4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол, являющийся аналогом известных акцепторов электронов.

Поскольку нитрозофенолы в растворах находятся в равновесии со своей таутомерной хинооксимной формой и реагируют с солянокислым гидроксиламином с образованием хинондиоксимов [1, 2], то можно было ожидать, что из тринитрозофлороглюцина (I) [3] в аналогичных условиях получится гексаоксим трихиноила. Однако в результате выдерживания метанольного раствора соединения I с солянокислым гидроксиламином при комнатной температуре в течение месяца из реакционной смеси выпал бесцветный кристаллический осадок, плохо растворимый в большинстве органических растворителей и воде, но хорошо растворимый в водных растворах щелочей. В спектре ПМР полученного соединения наблюдаются два синглетных сигнала протонов групп OMe при 3,15 и 3,40, а также синглет при 11,51 м. д. протонов оксимных групп. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы при 50,3 и 51,2 атомов углерода групп OMe, при 99,7 — sp^3 -гибридизованных атомов углерода и при 144,6 м. д. — атомов углерода оксимных групп. Соединение кристаллизуется из диметилсульфоксида и по результатам элементного анализа имеет брутто-формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 4\text{Me}_2\text{SO}$. На основании этих данных полученному продукту



было приписано строение 1,1,4,4-тетраметокси-2,3,5,6-тетрагидрооксимино-циклогексана (II). Высокий выход последнего (70%) можно объяснить тем, что среди многих продуктов, образующихся при взаимодействии соединения I с гидроксиламином и метанолом, оно оказалось наименее растворимым.

Окисление тетраоксима II железосинеродистым калием в щелочной среде привело с количественным выходом к соединению, в спектре ПМР которого наблюдаются три сигнала протонов групп ОМе при 3,41, 3,57 и 3,68 м. д.; соотношение их интегральных интенсивностей составляет 1 : 2 : 1. В спектре ЯМР ^{13}C имеются сигналы атомов углерода фуоксанового цикла при 153,0 и 152,6 (C=N), 108,8 и 108,5 (C=N $\rightarrow$ O) (ср. [4]), три сигнала sp^3 -гибридизованных атомов углерода при 94,4, 93,3 и 92,2, а также сигналы атомов углерода групп ОМе при 52,6, 53,1 и 52,4 м. д. Эти данные можно объяснить тем, что продукт реакции представляет собой смесь (1 : 1) двух изомерных соединений, отличающихся друг от друга положением N-оксидного атома кислорода: 4,4,8,8-тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол-1,5-диоксида (IIIa) и 4,4,8,8-тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол-1,7-диоксида (IIIб). При обработке соединений IIIa, IIIб хлорной кислотой легко происходит гидролиз дикетальных групп и образование продукта, в спектре ЯМР ^{13}C которого наблюдается удвоенный набор сигналов, указывающий на то, что полученное соединение также представляет собой смесь двух изомеров: 4,8-диоксо-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол-1,5-диоксида (IVa) и 4,8-диоксо-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол-1,7-диоксида (IVб).

При обработке смеси соединений IIIa и IIIб триэтилфосфитом образуется 4,4,8,8-тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с']бис[1.2.5]оксадиазол (V). В его спектре ПМР имеется синглетный сигнал протонов групп ОМе при 3,64 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы атомов углерода групп ОМе при 52,2 sp^3 -гибридизованного атома углерода при 92,6 и атомов углерода группы C=N при 150,0 м. д. Гидролиз хлорной кислотой

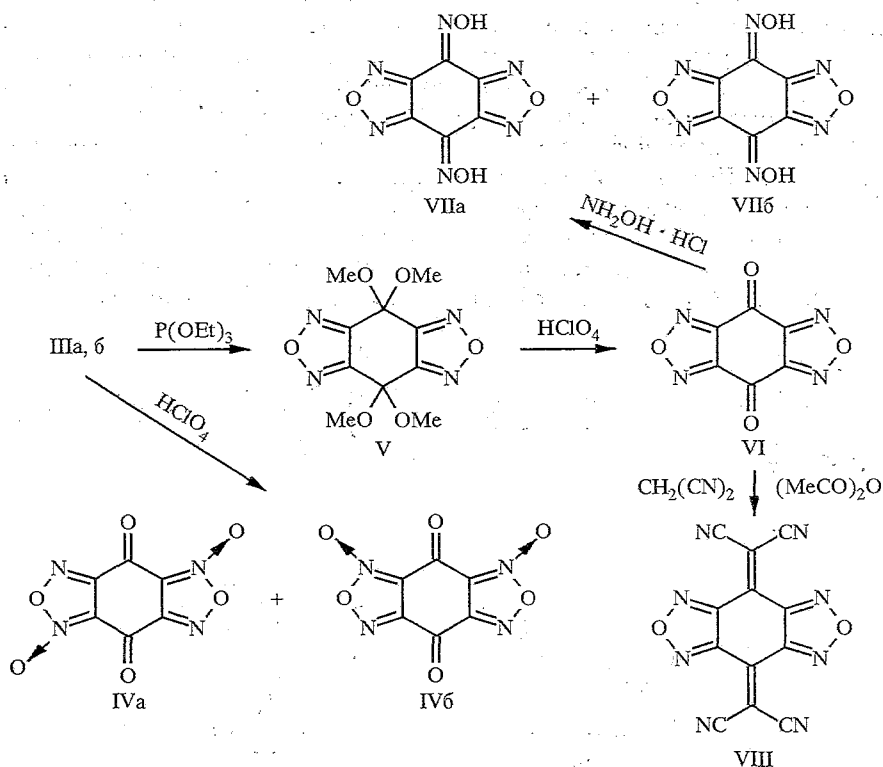


Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т _{пл.} °С*	Найдено, % ² Вычислено	ИК спектр, ν , см ⁻¹	УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (lg ϵ)	Выход, %
		С	Н	N					
II	C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₈	<u>37.45</u> 37,50	<u>5.00</u> 5,04	<u>17.40</u> 17,50	238 (разл.)			235(3,95)	70
IIIa, ³	C ₁₈ H ₄₀ N ₄ O ₁₂ S ₄	<u>33.95</u> 34,18	<u>6.30</u> 6,33	<u>8.79</u> 8,86	270...272				
IIIa,б	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₈	<u>37.76</u> 37,98	<u>3.80</u> 3,83	<u>17.63</u> 17,72	149...151	<u>316.0655</u> 316,0697	2850 (OMe)	275(4,00)	96
IVa,б	C ₆ N ₄ O ₆	<u>32.10</u> 32,14	—	<u>24.90</u> 25,00	129...130	<u>223.9813</u> 223,9818	1720 (C=O)	222(4,00), 278(3,68)	62
V	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₆	<u>42.15</u> 42,25	<u>4.15</u> 4,26	<u>19.70</u> 19,71	101...103		2850 (OMe)	222(4,05)	94
VI	C ₆ N ₄ O ₄	<u>37.28</u> 37,50	—	<u>28.92</u> 29,17	170...173		1750 (C=O)	305(3,64)	77,5
VIIa,б	C ₆ H ₂ N ₆ O ₄	<u>32.39</u> 32,43	<u>0.80</u> 0,90	<u>37.89</u> 37,84	290 (разл.)			268(4,37)	81
VIII	C ₁₂ N ₈ O ₂	<u>50.15</u> 50,00	—	<u>38.70</u> 38,89	Более 360	<u>228.0142</u> 228,0145	2210, 2215 (C≡N)	310(3,98), 388(4,03), 490(3,50), 660(2,60)	40

* Соединения перекристаллизованы из спирта (II, IVa,б и VIIa,б), хлороформа (IIIa,б, V и VI), уксусного ангидрида (VIII).

² Данные масс-спектра высокого разрешения (мол. масса).

³ S: найдено 20,10%, вычислено 20,25%.

Таблица 2

Данные ЯМР ¹³C и масс-спектров синтезированных соединений

Соединение	Спектр ЯМР ¹³ C, м. д.*	Масс-спектр, m/z (I _{отн.} , %) ²
II	50,3 и 51,2 (OCH ₃); 99,7 [>C(OMe) ₂]; 144,6 (C=NOH)	
IIIa,б	52,4, 53,1 и 53,6 (OCH ₃); 92,2, 93,3 и 94,4 [>C(OMe) ₂]; 108,5 и 108,8 (C=N — O), 152,6 и 153,0 (C=N)	316 M ⁺ (30), 285(40), 218(20), 158(60), 128(70), 105(100)
IVa,б	109,4 и 110,1 (C=N — O), 150,4, 151,0 (C=N), 161,6, 163,7, 165,8 (C=O)	224 M ⁺ (10), 140(40), 88(15)
V	52,2 (OCH ₃), 92,6 [>C(OMe) ₂], 151,0 (C=N)	284 M ⁺ (10), 253(100), 222(10), 194(10), 100(15), 74(20)
VI	153,1 (C=N), 166,6 (C=O)	192 M ⁺ (40), 96(40), 70(100), 54(50)
VIIa,б	130,3, 130,6, 144,10, 149,0 (C=N)	222 M ⁺ (100), 205(10), 175(10), 137(20), 122(20), 70(20)
VIII	150,0 (C=N), 139,5 (C=C), 111,6 (C=C), 90,9 (C≡N)	288 M ⁺ (60), 258(100), 130(30), 114(20)

* Спектры соединений II, IVa,б, VIIa,б и VIII записаны в (CD₃)₂SO, соединений IIIa,б, V и VI — в CDCl₃.

² Приведены пики молекулярных ионов и пики с интенсивностью более 10%.

дикетальных групп в соединении V привел к 4,8-диоксо-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] оксадиазолу (VI), при взаимодействии которого с солянокислым гидроксиламином образуется диоксим (VII). В спектре ЯМР ^{13}C последнего наблюдается удвоенный набор сигналов, указывающий на то, что данное соединение представляет собой смесь изомеров VIIa и VIIб, отличающихся друг от друга конфигурацией оксимных групп. При обработке соединения VI малондинитрилом получается 4,8-ди(дицианометил)-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол (VIII), строение которого подтверждают данные физико-химических методов анализа (см. табл. 1, 2).

Необходимо отметить, что соединение VIII является аналогом известного акцептора электронов — 4,8-ди(дицианометил)-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]тиадиазола [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе UR-20 в таблетках КВг, концентрация 0,25%, УФ спектры записаны на приборе Spesord VM-vis в этаноле. Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе Bruker AC-200. Масс-спектры сняты на приборе MS 8200 фирмы Finnigan с ионизирующим напряжением 70 эВ.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, данные ЯМР ^{13}C и масс-спектров — в табл. 2.

1,1,4,4-Тетраметокси-2,3,5,6-тетрагидроксиминоциклогексан (II). К раствору 100 г (434 ммоль) гидрата тринитрозофтороглюцина I в 800 мл метанола добавляют 30 г (435 ммоль) солянокислого гидроксиламина и смесь выдерживают при комнатной температуре 30 сут. Осадок отфильтровывают, промывают водой, метанолом, сушат. Получают 98 г II. Спектр ПМР (Me_2SO): 3,15 (6Н, с, OCH_3); 3,40 (6Н, с, OCH_3); 11,51 м. д. (4Н, с, NOH). При перекристаллизации соединения II из диметилсульфоксида образуется кристаллосольват $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 4\text{Me}_2\text{SO}$ (IIa).

4,4,8,8-Тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол-1,5-диоксид (IIIa) и 4,4,8,8-тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол-1,7-диоксид (IIIб). К раствору 1 г (1,58 ммоль) тетраоксима II в 10 мл 10% водного едкого натра при перемешивании добавляют по каплям раствор 3 г (9,1 ммоль) железосинеродистого калия в 10 мл воды. Смесь выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,48 г смеси соединений IIIa, б. Спектр ПМР (CDCl_3): 3,41 (6Н, с, OCH_3); 3,56 (12Н, с, OCH_3); 3,67 м. д. (6Н, с, OCH_3).

4,8-Диоксо-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол-1,5-диоксид (IVa) и 4,8-диоксо-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол-1,7-диоксид (IVб). К 20 мл хлорной кислоты добавляют 2,0 г (63,2 ммоль) смеси соединений IIIa, б и перемешивают при температуре 20 °С 30 мин. Реакционную массу охлаждают, добавляют 200 мл воды и экстрагируют этилацетатом (4 × 50 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором хлористого натрия, сушат над сернокислым магнием, упаривают. Остаток суспендируют в хлороформе, осадок отфильтровывают. Получают 0,9 г смеси дикетонов IVa, б.

4,4,8,8-Тетраметокси-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол (V). К 1,0 г (31,6 ммоль) смеси дифуроксанов IIIa, б добавляют 8 мл триэтилфосфита, смесь осторожно нагревают до кипения и далее кипятят 5 мин. Реакционную массу охлаждают, добавляют 20 мл 10% соляной кислоты. Через 1 ч отфильтровывают осадок, который промывают водой, сушат. Получают 0,82 г соединения V. Спектр ПМР (CDCl_3): 3,63 м. д. (12Н, с, OCH_3).

4,8-Диоксо-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол (VI) получают как описано выше для соединений IVa, б.

4,8-Дигидроксимино-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазолы (VIIa, б). К раствору 1,92 г (10 ммоль) дикетона VI в 50 мл метанола добавляют 1,4 г (20 ммоль) солянокислого гидроксиламина в 10 мл воды и смесь выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, получают 1,8 г смеси диоксимов VIIa, б.

4,8-Ди(дицианометил)-4Н,8Н-бензо[1,2-с : 4,5-с'] бис[1.2.5]оксадиазол (VIII). К раствору 1,92 г (10 ммоль) дикетона VI в 20 мл уксусного ангидрида добавляют 1,4 г (21,2 ммоль) малондинитрила и смесь кипятят с обратным холодильником 15 мин. Реакционную массу охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают уксусным ангидридом, эфиром, сушат. Получают 1,12 г соединения VIII.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Под ред. Н. Н. Кочеткова, Л. В. Бакинского. — М.: Химия, 1982. — Т. 3. — С. 386.
2. Беляев Е. Ю., Гидасов Б. В. // Ароматические нитрозосоединения. — Л.: Химия, 1989. — С. 173.
3. Benedikt R. // Chem. Ber. — 1878. — Bd 11. — S. 1374.
4. Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. Химия фураноксанов: Строение и синтез. — М.: Наука, 1981. — 328 с.
5. Yamashita Yoshiro, Suzuki Takonori, Mukai Toshio, Saito Ganzi. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1985. — N 15. — P. 1044.

Новосибирский институт органической
химии СО РАН, Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 05.07.96