

И. Ю. Каргаполова, Н. А. Орлова, М. М. Шакиров,
Т. Н. Герасимова

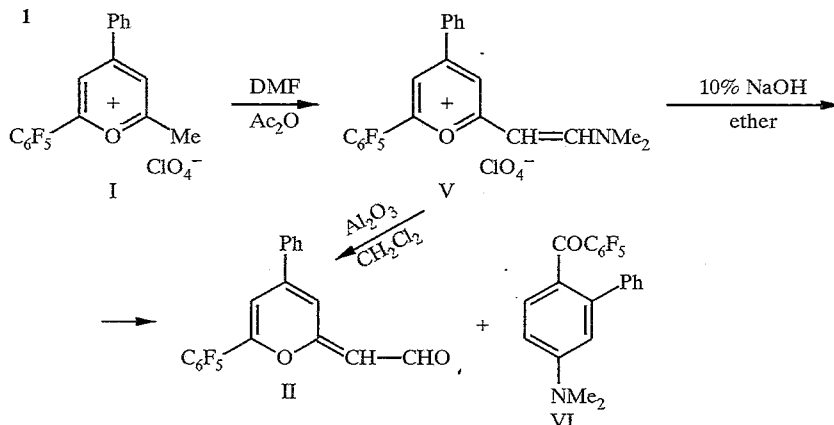
ПЕРХЛОРАТ
2-[(2-ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТЕНИЛ]-4-ФЕНИЛ-6-ПЕНТАФТОР-
ФЕНИЛПИРИЛИЯ И ПРОДУКТЫ ЕГО ГИДРОЛИЗА:
СИНТЕЗ И ИЗОМЕРИЯ

Синтезирован перхлорат 2-[(2-диметиламино)этилен]-4-фенил-6-пентафторфенилпирилия и показано, что он легко превращается в 4-фенил-2-формил-метилиден-6-пентафторфенил-2Н-пиран при хроматографировании на щелочной Al_2O_3 . Методом спектроскопии ПМР исследована пространственная изомерия синтезированных соединений.

Ранее [1] нами были получены полифторзамещенные соли пирилия с метильной либо метиленовой группой в положении 2, использованные затем в синтезе пирилоцианинов [2]. При этом было показано, что перхлорат 2-метил-4-фенил-6-пентафторфенилпирилия (I), в отличие от его нефторированного аналога [3], не образует симметричный триметинцианин при взаимодействии с ортомуравьиным эфиром. Тем не менее соответствующий фторзамещенный краситель был получен нами при использовании в конденсации 2-формилметилиден-4-фенил-6-пентафторфенил-2Н-пирана (II) (ср. [4]). Настоящая работа посвящена синтезу последнего.

2-Формилметилиден-4,6-дифенилм-2Н-пиран (III) был получен [5] щелочным гидролизом соответствующей иминиевой соли (IV), синтезированной из перхлората 2-метил-4,6-дифенилпирилия. Пентафторфенилзамещенная иминиевая соль (V) синтезирована нами с выходом 92% из соединения I аналогичным образом, однако ее гидролиз в разбавленной водной щелочи по методике работы [5] привел к образованию смеси альдегида (II) и 2-фенил-4-диметиламино-2',3',4',5',6'-пентафторбензофенона (VI) со значительным преобладанием последнего (выходы продуктов II и VI составляют 21 и 57% соответственно).

Схема 1



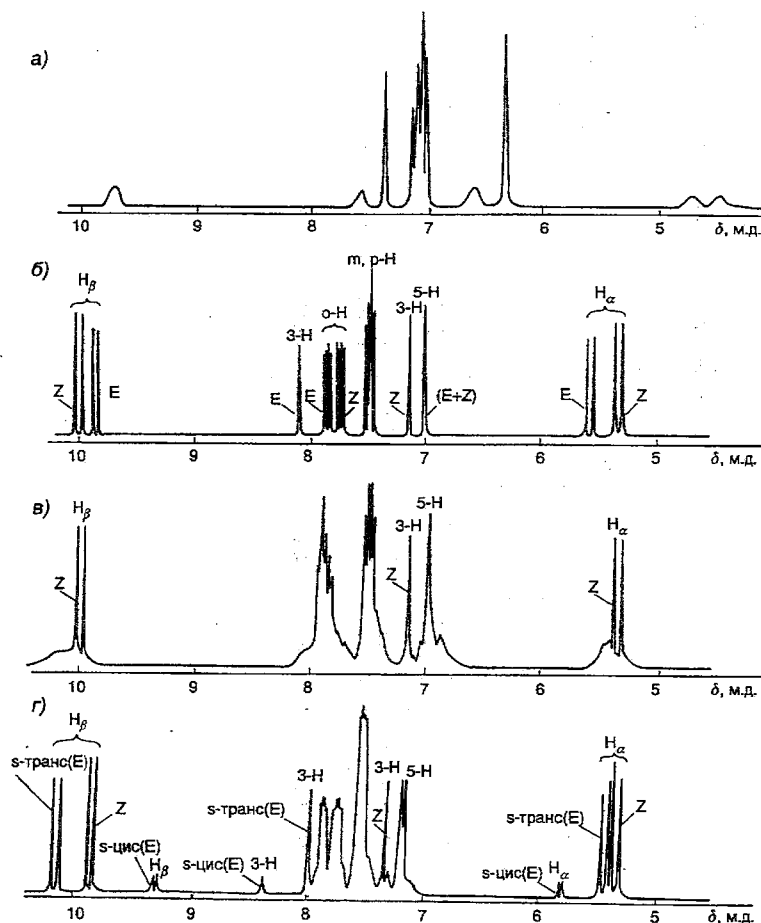
Структура соединения VI согласуется с данными элементного анализа, ИК спектра, спектра ЯМР ^{19}F , а также спектра ПМР, подобного спектру нефторированного аналога, который был выделен наряду с альдегидом III при гидролизе иминиевой соли IV (см. табл. 1, 2). Предполагаемая схема образования нефторированного продукта включает атаку освобождающейся

в щелочной среде молекулы диметиламина по положению 2 пиранового цикла с последующей реиклизацией [5]. Относительная легкость такого превращения в нашем случае, возможно, обусловлена повышением электрофильности места атаки за счет большей электроноакцепторности группы C_6F_5 .

Нами найдено, что более гладко гидролиз соли V протекает в условиях ее хроматографирования на щелочном оксиде алюминия; альдегид II был выделен при этом с выходом 67%. Известно использование Al_2O_3 для проведения различных реакций, катализируемых основаниями [6].

Структуру соединений II и V подтверждают данные ИК спектров, содержащих интенсивные полосы поглощения в области колебаний пентафторфенильного кольца ($\sim 1500\text{ см}^{-1}$). Спектр иминиевой соли V содержит сильные полосы поглощения пирилевого цикла (1630 см^{-1}) и перхлорат-аниона (1100 см^{-1}), а спектр альдегида II — полосу поглощения карбонильной группы (1635 см^{-1}). Данные элементного анализа соответствуют индивидуальным соединениям. Однако наличие в спектрах ЯМР ^{19}F двух групп сигналов, отвечающих остатку C_6F_5 , а также характер снятых в разных условиях спектров ПМР (рисунок) позволяют говорить о существовании соединений II и V в виде смесей изомеров.

На основе общих представлений для соединения II можно предполагать *E*, *Z*-изомерию, обусловленную асимметрией гетероароматического кольца (см. схему 2). Каждый изомер, в свою очередь, может существовать в виде двух конформеров с *цис*- либо *транс*-расположением заместителей

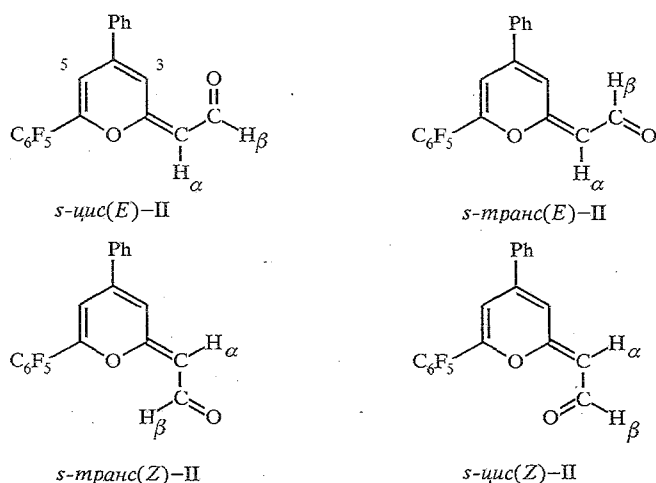


Спектры ПМР соединений II: а — в ДМСО- D_6 при 130°C ; б — в $(CD_3)_2CO$ при 30°C ; в — в $(CD_3)_2CO$ при -40°C ; г — в $(CD_3)_2CO$ при -85°C .

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Врутто-формула	Найдено, % Вычислено, %					T _{пл} , °C (растворитель для перекри- сталлизации)	ИК спектр, см ⁻¹ (растворитель)	УФ спектр, λ _{тах} , нм (lg ε)	Выход, %
		C	H	Cl	F	N				
II	C ₁₉ H ₉ F ₅ O ₂	<u>62,39</u> 62,65	<u>2,49</u> 2,49	—	<u>26,11</u> 26,08	—	140...142 (гептан)	1540, 1635	274 (4,18), 300 пл (4,11), 316 пл (4,06), 424 (3,98)	67
V	C ₂₁ H ₁₅ ClF ₅ NO ₅	<u>51,29</u> 51,28	<u>3,98</u> 3,07	<u>7,10</u> 7,21	<u>19,27</u> 19,32	<u>2,84</u> 2,85	218...221 (уксусная кислота)	1100, 1505, 1630	294 пл (4,27), 319 (4,38), 465 (4,31)	92
VI	C ₂₁ H ₁₄ F ₅ NO	<u>64,80</u> 64,45	<u>3,77</u> 3,61	—	<u>24,40</u> 24,27	<u>3,62</u> 3,58	118...120 (спирт)	1500, 1590, 1650	268 (4,25), 366 (4,57)	57



относительно связи $C\alpha-C\beta$. В Z -конформерах пространственно сближены протон 3-Н гетероароматического кольца и метиновый протон $H\alpha$, а в конформере $s\text{-}транс(E)$ — 3-Н и альдегидный протон $H\beta$. Для определения изомерного состава смеси нами был использован ядерный эффект Оверхаузера (см. рис., б). При подавлении сигнала при 7,08 м. д., принадлежащего протону 3-Н одного из изомеров, наблюдается небольшое увеличение (12%) сигнала $H\alpha$ при 5,34 м. д.; подавление сигнала 3-Н при 8,06 м. д., принадлежащего другому изомеру, приводит к увеличению на 12% сигнала протона альдегидной группы $H\beta$ при 9,88 м. д. Наблюдается также увеличение на 4% сигналов, соответствующих *орто*-протонам фенильной группы (7,78 и 7,88 м. д.). Соотношение интенсивностей сигналов при 7,08 и 8,06 м. д. составляет 55 : 45. Полученные данные подтверждают существование соединения II в виде смеси E - и Z -изомеров с некоторым преобладанием последнего. Повышение температуры съемки до 130 °C приводит к уширению всех линий и попарному слиянию сигналов, принадлежащих E - и Z -изомерам.

Наличие конформеров подтверждает характер снятых при низкой температуре спектров ПМР. Понижение температуры до -90 °C вызывает уширение и последующее разделение сигналов E -изомера, что связано, очевидно, с замораживанием вращения вокруг связи $C\alpha-C\beta$ (температура слияния сигналов $H\alpha$ и $H\beta$ E -конформеров около -40 °C). Соотношение $s\text{-}транс(E)$ и $s\text{-}цис(E)$ конформеров при -85 °C составляет ~90 : 10, $J_{цис} = 2,5$ Гц, $J_{транс} = 8,8$ Гц. Для Z -изомера до температуры замораживания растворителя не наблюдается подобного расщепления линий. Значительное различие в скоростях вращения вокруг связей $C(2)-C\alpha$ и $C\alpha-C\beta$ приводит к выводу о большей двосвязанности связи $C(2)-C\alpha$.

Наличие двух групп сигналов, принадлежащих двум изомерам, наблюдается также в спектрах ЯМР иминиевой соли V. Так, в спектре ПМР этого соединения в $(CD_3)_2CO$ наибольшее различие в химических сдвигах обнаруживают сигналы, принадлежащие метиновым протонам $H\alpha$ (два дублета при 6,04 и 6,14 м. д. с $J = 12,5$ и 12,0 Гц соответственно) и $H\beta$ (дублет при 8,55 м. д. с $J = 12,0$ Гц и дублет при 8,95 м. д., $J = 12,5$ Гц), а также гетероароматическому протону 3-Н (7,68 и 8,14 м. д., $J = 1,5$ Гц). Повышение температуры до 110 °C (в $DMCO-D_6$) приводит к уширению и слиянию сигналов двух изомеров ($T_{сл} H\alpha = +80$ °C, $T_{сл} H\beta = +110$ °C). Значения КССВ протонов при связи $C\alpha-C\beta$ указывает на их *транс*-расположение в обоих изомерах (ср. [7]).

Полученные данные позволяют предполагать, что в случае иминиевой соли V имеет место изомерия, обусловленная затруднением вращения вокруг связи $C(2)-C\alpha$ (схема 3), что может быть связано с повышением порядка

Данные спектров ЯМР соединений II—V

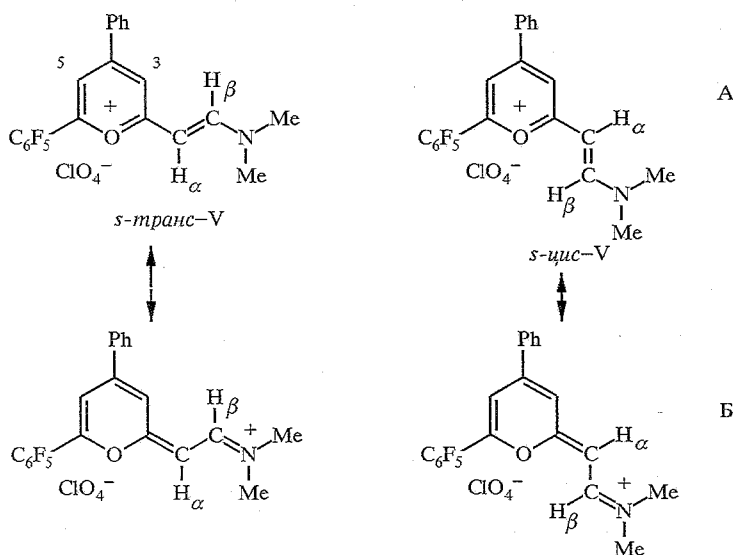
Соединение	Спектр ПМР, химические сдвиги ^1H , δ , м. д.									Спектр ЯМР, химические сдвиги ^{19}F (растворитель)		
	Растворитель (T, °C)	Изомер (содержание в смеси, %*)	NMe ₂ , с, с	$\text{H}\alpha$ (J, Гц), д	5-Н, с	3-Н, с	$\text{H}\beta$ (J, Гц), д	H ρ h		o-	m-	n-
								o-	m-, n-			
II	(CD ₃) ₂ CO (+30)	Z (55)	—	5,34 (8,5)	7,00	7,08	9,98 (8,5)	7,78 к	7,53 к	22,86	1,84	12,34
		E (45)	—	5,54 (6,3)	7,00	8,06	9,88 (6,3)	7,81 к	7,53 к	22,77 (CDCl ₃)	1,68 (CDCl ₃)	12,15
II	(CD ₃) ₂ CO (-85)	Z (50)	—	5,36 (9,0)	7,24	7,33	9,90 (9,0)	7,82 к	7,54 к			
		s-транс (E) (45)	—	5,42 (8,8)	7,21	8,00	10,17 (8,8)	7,90 к	7,54 к			
		s-цис (E) (5)	—	5,77 (2,5)	7,30	8,37	9,32 (2,5)	7,82 к	7,47 к			
V	(CD ₃) ₂ CO (+30)	s-цис (70)	3,40; 3,59	6,14 (12,0)	7,62	7,68	8,55 (12,0)	7,93 к	7,61 к	24,01	1,71	13,74
		s-транс (30)	3,42; 3,64	6,04 (12,5)	7,62	8,14	8,95 (12,5)	8,02 к	7,61 к	23,46 (DMCO-D ₆)	1,73 (DMCO-D ₆)	13,19
III*	CDCl ₃ (+30)	Z (62)	—	5,30 (8,5)	6,73	6,51	10,13 (8,5)	7,58...7,75 м	7,45 к			
		E (38)	—	5,68 (5,5)	6,73	6,77	9,67 (5,5)	7,58...7,75 м	7,45 к			
IV* ²	CD ₃ CN (+30)	s-цис (65)	3,13; 3,41	5,62 (12,0)	7,44	7,19	8,16 (12,0)	7,80...8,05 м	7,58 к			
		s-транс (35)	3,13; 3,37	5,79 (12,5)	7,44	7,58	8,27 (12,5)	7,80...8,05 м	7,58 к			

* По данным спектров ПМР, с использованием ЯЭО.
² Соединение описано в работе [5].

рассматриваемой связи вследствие вклада резонансной структуры типа Б с положительным зарядом на атоме азота. В соответствии с таким предположением находится выявленная в спектре ПМР иминиевой соли V магнитная неэквивалентность N-метильных групп, сохраняющаяся при нагревании до 110 °С.

Эксперимент по ЯЭО, проведенный в дейтероацетоне при 30 °С и соотношении изомеров ~30 : 70, показал, что подавление сигнала 3-Н при 7,68 м. д., принадлежащего преобладающему изомеру, приводит к увеличению на 10% сигнала, соответствующего протону Н α при 6,14 м. д., т. е. в указанных выше условиях более устойчивым является *s*-*цис*-конформер со сближенными в пространстве протонами 3-Н и Н α (схема 3).

Схема 3



Пространственная изомерия гетероароматических производных, содержащих сопряженные с кольцом двойные связи, широко исследуется, в том числе на примере полиметиновых красителей [8—10]. Методом спектроскопии ПМР в работе [11] показано образование в растворе CCl₃ двух изомерных структур 2,4-дифенилтиопиранилиденацетальдегида, являющегося тиоаналогом альдегида II. Данные о фиксировании методами спектроскопии ЯМР различных конформаций молекул енаминов, подобных Vб, нам не известны. В связи с этим мы исследовали спектры ЯМР полученных по методикам работы [5] соединений III и IV и показали, что они также существуют в растворах в виде смесей двух изомеров (см. табл. 2). Таким образом, обнаруженные нами конформационные особенности пиранилиденовых производных не связаны с присутствием в их молекулах группы C₆F₅, а носят более общий характер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в CHCl₃ (II, VI) или в таблетках KBr (V), УФ спектры — на приборе Бекман DU-8 в ацетонитриле. Спектры ПМР записаны на приборах Bruker AC-400, Bruker AC-200 и Bruker WP-200 SY на частотах 400 и 200 МГц соответственно; химические сдвиги ¹⁹F приведены в м. д. от C₆F₆, химические сдвиги ¹H — в м. д. по шкале δ. При проведении эксперимента по ЯЭО растворы соединений II и IV в дейтероацетоне продували сухим азотом для удаления кислорода.

Выходы соединений, физико-химические и спектральные характеристики, а также данные элементного анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Перхлорат 2-[(2-диметиламино)этилен]-4-фенил-6-пентафторфенилпиридия (V). Смесь 1,31 г (0,3 ммоль) соли I и 0,75 мл (10 ммоль) ДМФА в 30 мл уксусного ангидрида кипятят с перемешиванием 30 мин. После охлаждения смесь выливают в 150 мл эфира, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе.

2-Формилметилиден-4-фенил-6-пентафторфенил-2Н-пиран (II). Раствор 2,4 г иминиевой соли V в 150 мл CH_2Cl_2 хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (II степень активности, pH 9...10, по Брокману), собирая первую оранжевую фракцию. После упаривания растворителя получают 1,2 г соединения II.

4-Диметиламино-2-фенил-2',3',4',5',6'-пентафторбензофенон (VI). Смесь 0,49 г (1 ммоль) иминиевой соли V, 8 мл 10% NaOH и 8 мл эфира перемешивают при 20 °С в течение 10 ч, затем экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и высушивают CaCl_2 . Остаток после отгонки растворителя хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент CH_2Cl_2), собирая две фракции. Из первой светло-желтой фракции после упаривания растворителя получают 0,22 г (57%) соединения VI. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3): -0,51, 8,63, 21,46 м. д. (соотношение интенсивностей сигналов 2:1:2). Спектр ПМР (CDCl_3): 3,09 (6H, с, NMe_2), 6,46 (1H, уш. с, 3-H), 6,71 (1H, д. д, $J_{\text{ortho}} = 9$ Гц, $J_{\text{meta}} = 2$ Гц, 5-H), 7,21 (5H, с, Ph), 7,86 м. д. (1H, д, $J = 9$ Гц, 6-H).

Из второй фракции оранжевого цвета получают после упаривания 0,08 г (21%) соединения II.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлова Н. А., Герасимова Т. Н., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1313.
2. Орлова Н. А., Герасимова Т. Н., Дерезанко Н. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Физика и химия полиметиновых красителей: Тез. докл. V Всесоюз. симп. — Черноголовка, 1989.
3. Кудинова М. А., Дерезанко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 898.
4. Толмачев А. И., Дерезанко Н. А., Ищенко А. А. // ХГС. — 1982. — № 9. — С. 1178.
5. Reynolde G. A., VanAllan J. A. // J. Org. Chem. — 1969. — Vol. 34. — P. 2736.
6. Posner G. H. // Preparative Chemistry Using Supported Reagents / Ed. P. Laszlo. — San Diego; New York; Berkeley; Boston; London; Sydney; Tokyo; Toronto: Acad. Press, 1987. — P. 293.
7. Balaban A. T., Dinculescu A., Dorofeenko G. N., Fischer G. W., Koblik A. V., Mezheritskii V. V., Schroth W. Pyrylium Salts: Syntheses, Reactions, and Physical Properties. — New York; London; Paris; San Diego; San Francisco; Sao Paulo; Sydney; Toronto: Acad. Press, 1982. — P. 190.
8. Колесников А. М., Михайленко Ф. А. // Успехи химии. — 1987. — Т. 56. — С. 466.
9. Noulakis D., Van der Auwerter M., Toppet S., De Schryver F. // J. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 99. — P. 11860.
10. Сломинский Ю. Л., Туров А. В., Смирнова А. Л., Корнилов М. Ю., Толмачев А. И. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. — 1990. — Т. 35. — С. 457.
11. Wadsworth D. H., Detty M. R., Murray B. J., Weidner C. H., Haley N. F. // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 2676.