

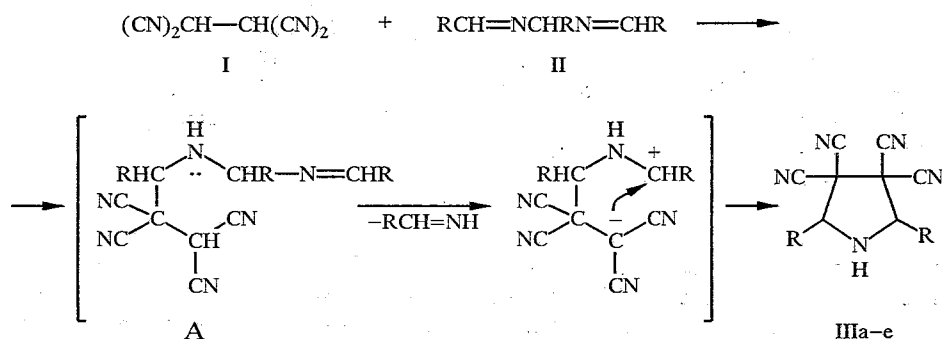
О. Е. Насакин, А. Н. Лычиков, П. М. Лукин, А. Х. Булай

СИНТЕЗ 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 3,3,4,4-ТЕТРАЦИАНОПИРРОЛИДИНОВ

Взаимодействие 1,1,2,2-тетрацианоэтана с 1-R, 3-R, 5-R-2,4-диазапента-1,4-диенами приводит к 2,5-дизамещенным 3,3,4,4-тетрациано-пирролидинам; подобраны условия ацилирования последних.

Ранее было установлено, что 1,1,2,2-тетрацианоэтан конденсируется с основаниями Шиффа по связи C=N с образованием Δ^2 -пирролинов и пирролов [1, 2] (при наличии двух связей C=N — биспирролов [3]) и с азинами, взаимодействие которых протекает по одному из имеющихся двух азометиновых фрагментов [4].

Нами обнаружено необычное протекание взаимодействия тетрацианоэтана (I) с производными 2,4-диазапента-1,4-диенов II — продуктов конденсации альдегидов с аммиаком, в которых две связи C=N разделены метиленовым звеном. В обычных условиях — водно-спиртовая или спиртовая среда [1—4] — с высокими выходами синтезированы 2,5-дизамещенные 3,3,4,4-тетрациано-пирролидины IIIa—x:



Поскольку при взаимодействии в этих условиях тетрацианоэтана с ароматическими производными диазодиенов II целевые пирролидины III загрязнены исходными соединениями вследствие их плохой растворимости в спирте или водном спирте, наиболее подходящим растворителем здесь оказался ацетонитрил: хорошая растворимость тетрацианоэтана в ацетонитриле позволяет провести реакцию за 5...10 мин и получить с количественными выходами (табл. 1) целевые соединения III, не требующие дополнительной очистки. Растворимые в ацетонитриле алифатические производные IIIп—x удобнее синтезировать в спиртовой или водно-спиртовой среде, состав которой подбирается по растворимости в ней исходного диена IIп—x.

Реакция, по-видимому, начинается с присоединения тетрацианоэтана по одной из связей C=N. Образующийся аддукт А элиминирует молекулу альдимида аналогично расщеплению гидробензамида при восстановлении [5, 6] с последующей циклизацией по вновь образующейся связи C=N. В работе [7] на примере синтеза 2,5-дифенил-3,3,4,4-тетрациано-пирролидина IIIa показано, что взаимодействие тетрацианоэтана с гидробензамидом

Таблица 1

Свойства 3,3,4,4-тетрацианопирролидинов III и IV

Соединение	R	Брутто-формула	T _{пл} , °C	Выход, %
IIIa	C ₆ H ₅	C ₂₀ H ₁₃ N ₅	154...155 (разл.)	92
IIIб	2-Fu	C ₁₆ H ₉ N ₅ O ₂	135...136 (разл.)	95
IIIв	2-H ₃ COC ₆ H ₄	C ₂₂ H ₁₇ N ₅ O ₂	140...141 (разл.)	91
IIIг	4-H ₃ COC ₆ H ₄	C ₂₂ H ₁₇ N ₅ O ₂	123...125 (разл.)	95
IIIд	2-ClC ₆ H ₄	C ₂₀ H ₁₁ Cl ₂ N ₅	178...180 (разл.)	74
IIIе	4-FC ₆ H ₄	C ₂₀ H ₁₁ F ₂ N ₅	156...158 (разл.)	94
IIIж	4-H ₃ CC ₆ H ₄	C ₂₂ H ₁₇ N ₅	154...155 (разл.)	68
IIIи	3-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₂₀ H ₁₁ N ₇ O ₄	204...205 (разл.)	80
IIIк	4-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₂₀ H ₁₁ N ₇ O ₄	209...210 (разл.)	75
IIIл	3-H ₃ CC ₆ H ₄	C ₂₂ H ₁₇ N ₅	144...145 (разл.)	71
IIIм	3-ClC ₆ H ₄	C ₂₀ H ₁₁ Cl ₂ N ₅	160...162 (разл.)	68
IIIн	2-H ₃ CC ₆ H ₄	C ₂₂ H ₁₇ N ₅	154...155 (разл.)	90
IIIо	4-BrC ₆ H ₄	C ₂₀ H ₁₁ Br ₂ N ₅	168...169 (разл.)	65
IIIп	3-BrC ₆ H ₄	C ₂₀ H ₁₁ Br ₂ N ₅	153...155 (разл.)	60
IIIр	i-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₇ N ₅	130...131	78
IIIс	n-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₁₇ N ₅	84...85	65
IIIг	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₃ N ₅	115...116	82
IIIу	i-C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₁ N ₅	105...106	48
IIIф	n-C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₁ N ₅	81...82	26
IIIх	CH ₃	C ₁₀ H ₉ N ₅	135...136	90
IVa	C ₆ H ₅	C ₂₂ H ₁₅ N ₅ O	251...252 (разл.)	57
IVб	2-Fu	C ₁₈ H ₁₁ N ₅ O ₃	178...179	62
IVв	2-H ₃ COC ₆ H ₄	C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₃	195...196	65
IVг	4-H ₃ COC ₆ H ₄	C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₃	234...235 (разл.)	57
IVд	i-C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O	158...159	69
IVе	i-C ₄ H ₉	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O	147...149	44

осуществляется в соотношении 3 : 2 (или 2 : 1 в том случае, если выделяющийся аммиак нейтрализуется избытком тетрацианоэтана). Это объясняется тем, что отщепляющийся альдимин в условиях проведения реакции легко тримеризуется в исходный гидробензамид. Действительно, при проведении процесса в уксусном ангидриде, когда исключается возможность тримеризации бензальмина, происходит снижение выхода целевого соединения; то же происходит при соотношении реагентов 1 : 1. Таким образом, увеличение выхода ароматических производных пирролидинов IIIa—p за счет тримеризации отщепляющегося альдимина происходит только в тех случаях, когда исходный альдегид способен легко образовывать диен II; если этого не происходит, оптимальным соотношением тетрацианоэтан : диен II является 2 : 1.

Так, в ИК спектрах 2,5-дизамещенных 3,3,4,4-тетрацианопирролидинов наблюдаются полосы поглощения связи NH в области 3350...3280 см⁻¹, а на несопряженный характер цианогрупп указывают малоинтенсивные полосы поглощения в области 2265 см⁻¹ (табл. 2). Симметричность структуры III согласуется с небольшим количеством сигналов в спектрах ЯМР ¹³C (по два сигнала атомов углерода цикла при 70...80 и 50...55 м. д., табл. 3). Для четырех атомов C цианогрупп наблюдаются сигналы при 109...112 м. д. В масс-спектрах соединений III отсутствуют пики молекулярных ионов, а основное направление распада связано с выбросом двух молекул HCN (табл. 2). Кроме того, строение 2,5-дифенил-3,3,4,4-тетрацианопирролидина IIIa доказано методом рентгеноструктурного анализа [8].

Таблица 2

ИК и масс-спектры соединений IIIa—x

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹		Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %)*
	ν_{N-H}	$\nu_{C \equiv N}$	
IIIa	3340	2265	323 (-), 296 (4), 269 (100), 195 (5), 194 (19), 193 (27), 165 (20), 139 (15), 128 (41), 103 (49), 76 (56)
IIIб	3350	2265	—
IIIв	3325	2263	—
IIIг	3355	2270	—
IIIд	3350	2270	391 (-), 339 (65), 337 (100), 302 (7), 262 (22), 239 (2), 165 (8), 128 (4), 97 (4), 76 (4), 45 (20)
IIIе	3340	2265	359 (-), 306 (20), 305 (100), 257 (2), 256 (13), 230 (10), 183 (4), 157 (4), 134 (62), 95 (4), 76 (2)
IIIж	3342	2270	351 (-), 324 (2), 298 (20), 297 (92), 222 (8), 149 (54), 118 (58), 130 (9), 119 (54), 103 (10), 91 (20)
IIIи	3320	2265	413 (-), 359 (10), 313 (2), 285 (8), 284 (6), 238 (2), 150 (55), 128 (100), 104 (47), 76 (77), 45 (39)
IIIк	3345	2275	—
IIIл	3328	2265	351 (-), 324 (17), 309 (13), 297 (100), 282 (3), 222 (43), 179 (9), 165 (3), 118 (13), 91 (10), 76 (4)
IIIм	3335	2265	391 (-), 364 (30), 339 (63), 337 (100), 302 (22), 263 (35), 226 (14), 228 (14), 138 (33), 128 (19)
IIIн	3330	2265	351 (12), 324 (63), 309 (22), 297 (23), 282 (11), 223 (77), 222 (100), 179 (15), 130 (48), 118 (87), 117 (50)
IIIо	3338	2265	481 (-), 456 (3), 452 (4), 427 (100), 425 (56), 347 (38), 292 (44), 266 (50), 261 (79), 192 (69)
IIIп	3335	2265	481 (-), 456 (48), 454 (100), 452 (60), 429 (42), 427 (80), 425 (44), 379 (16), 346 (13), 267 (34), 169 (34)
IIIр	3293	2260	255 (-), 228 (1), 201 (19), 186 (100), 171 (35), 158 (7), 144 (11), 131 (5), 112 (5), 55 (16), 43 (11)
IIIс	3292	2260	255 (-), 228 (1), 201 (19), 172 (100), 156 (5), 144 (16), 130 (4), 109 (4), 82 (5), 55 (4), 40 (6)
IIIт	3280	2260	227 (-), 200 (1), 185 (4), 173 (28), 172 (14), 171 (12), 158 (100), 156 (27), 143 (22), 131 (13), 44 (15)
IIIу	3300	2260	283 (-), 256 (1), 241 (3), 204 (4), 187 (100), 200 (21), 186 (92), 157 (14), 144 (67), 112 (14), 40 (23)
IIIф	3298	2262	283 (-), 256 (2), 229 (15), 204 (4), 189 (15), 146 (100), 123 (11), 112 (10), 95 (13), 82 (17), 55 (29)
IIIх	3283	2263	199 (11), 184 (14), 171 (23), 158 (16), 145 (28), 144 (48), 130 (23), 107 (16), 71 (100), 56 (86), 42 (73)

* Приведены пик молекулярного иона и 10 наиболее интенсивных пиков.

Вследствие термической неустойчивости пирролидинов III нам не удалось их проацилировать ангидридами кислот, но при взаимодействии с хлористым ацетилом были выделены N-ацетил-3,3,4,4-тетрацианопирролидины IVa—e (табл. 1).

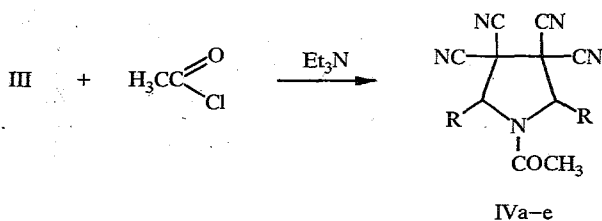


Таблица 3

Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H соединений III

Соединение	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.			Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д.		
	C-1(4)	C-2(3)	C(C $\equiv$ N)		CH	R	NH
IIIa	70,86	51,79	111,50 (уширен)	IIIa	5,37	7,54...7,99 (5H, м, C_6H_5)	10,07
IIIб	62,47 62,26	48,20	114,12; 113,01; 111,18; 110,59	IIIи	5,79	7,99...8,76 (4H, м, C_6H_4)	10,25
IIIг	66,99	47,99 45,91	118,17; 115,60	IIIм	5,52	7,61...8,02 (4H, м, C_6H_4)	10,09
IIIр	79,19 72,77	51,57 51,36	109,53; 111,23; 111,64; 112,74	IIIр	3,46	2,11 (2H, м, CH); 1,18 (6H, к, CH_3); 1,14 (6H, к, CH_3)	—

Следует отметить, что ацилирование можно провести успешно только в том случае, когда к раствору соединения III и хлористого ацетила прибавляют триэтиламин. Обратный порядок смешения реагентов приводит к осмолению реакционной массы.

В ИК спектрах (табл. 4), по сравнению с исходными пирролидинами III, отсутствуют полосы поглощения групп NH, а в области $1700...1680\text{ см}^{-1}$ есть полосы поглощения амидного фрагмента.

Аналогично соединениям III спектры ЯМР ^{13}C ацетилпирролидинов IV характеризуют симметричность их структуры. Наблюдаются лишь два сигнала пирролидинового цикла (табл. 5), которые в некоторых случаях расщеплены вследствие заторможенной конформации амидного фрагмента: структура соединения IIIa, псевдоэкваториально ориентированные фенильные заместители в котором находятся в *цис*-положении, позволяет предположить возможность такой заторможенности в соединениях IVa, г. В спектрах ЯМР ^{13}C пирролидинов IVг,д при температуре $80...90^\circ\text{C}$ (табл. 5) не происходит расщепление сигналов, так как становится возможным свободное вращение ацетильной группы. Отсутствие расщепления сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C соединений IVб,в объясняется, по-видимому, либо *транс*-расположением заместителей, либо их псевдоаксиальной ориентацией.

Таблица 4

ИК и масс-спектры соединений IV

Соединение	ИК спектр, см^{-1}		Масс-спектр*, m/z (относительная интенсивность, %)
	$\nu_{\text{C} \equiv \text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	
IVa	2270	1670	365 (5), 323 (7), 322 (19), 195 (9), 194 (33), 139 (21), 128 (37), 105 (13), 77 (16), 45 (13), 43 (100)
IVб	2267	1698	345 (5), 302 (5), 201 (46), 175 (54), 174 (56), 159 (14), 118 (5), 94 (5), 78 (6), 52 (12), 43 (100)
IVв	2265	1680	—
IVг	2265	1695	425 (3), 255 (21), 254 (100), 241 (26), 199 (7), 184 (7), 134 (6), 114 (4), 77 (9), 45 (52), 43 (80)
IVд	2265	1672	297 (4), 254 (2), 253 (4), 229 (16), 212 (12), 202 (10), 187 (5), 169 (7), 70 (25), 44 (100), 43 (11)
IVе	2265	1675	325 (2), 310 (5), 282 (3), 243 (17), 154 (44), 135 (10), 112 (31), 111 (32), 86 (21), 44 (8), 43 (100)

* Приведены пик молекулярного иона и 10 наиболее интенсивных пиков.

Таблица 5

Спектры ЯМР ^{13}C соединений IV (δ , м. д.)

Соединение	C-1(4)	C-2(3)	C(C=O)	C(C $\equiv$ N)
IVa	67,41* 66,76	49,71* 48,09	169,52	110,70; 110,48; 109,13
IVб	61,61	48,12	169,22	109,70; 108,62
IVв	62,58	48,45	171,95	110,32; 108,99
IVг	67,49* 66,87	49,82* 48,23	169,38	110,77*, 109,18 110,56
IVг (80 °C)	67,39	49,13* 47,59	169,39	110,44; 108,93
IVд	72,21* 68,35	48,71* 40,89	172,57	111,64; 110,32
IVд (90 °C)	62,24	47,85	171,46	110,86; 109,51

* Расщепленные сигналы.

В одном случае, при ацилировании соединения IIIa, неожиданно произошло элиминирование цианистого водорода с образованием 2,5-дифенил-3,4,4-трициано-2-пирролина (V), по-видимому, образующийся комплекс хлористый ацетил—триэтиламин способствует отщеплению молекулы цианистого водорода и тем самым приводит к Δ^2 -пирролину V, что согласуется с масс-спектральными данными, где обнаружено легкое элиминирование цианистого водорода. В ИК спектре соединения V кроме полосы поглощения несопряженных цианогрупп (2265 см^{-1}) имеется полоса поглощения в области 2215 см^{-1} , характерная для сопряженной цианогруппы и более широкая полоса поглощения связи NH в области 3245 см^{-1} . Масс-спектр пирролина V аналогичен спектру пирролидина IIIa. Его распад полностью повторяет распад соединения IIIa после элиминирования молекулы цианистого водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявитель — УФ свет, пары йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^{13}C были получены на спектрометре WH-90 (Bruker) при рабочей частоте 22,63 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Спектры ПМР регистрировали на спектрометре WP 200 SY фирмы Bruker (внутренний стандарт — ТМС). Масс-спектры получены на приборах MS 25 PFA KRATOS и Hitachi M-80 A методом прямого ввода вещества в ионный источник при энергии ионизации 50 и 70 эВ соответственно.

2,5-Дизамещенные-3,3,4,4-тетрацианопирролидины IIIa—п. К суспензии 0,01 моль тонкоизмельченного ароматического производного диена IIa—п в 15 мл ацетонитрила при перемешивании прибавляют в один прием 0,02 моль 1,1,2,2-тетрацианоэтана. Происходит заметное растворение исходных веществ и через 3...5 мин выкристалливается целевое соединение. Выдерживают реакционную массу при перемешивании еще 10 мин и отфильтровывают осадок, промывают небольшим количеством ацетонитрила, изопропанолом, затем гексаном и сушат на воздухе практически чистое вещество. При необходимости очищают перекристаллизацией из ацетонитрила (табл. 1).

2,5-Диалкил-3,3,4,4-тетрацианопирролидины IIIp—х. К раствору 0,055 моль исходного диена IIp—х в 50 мл изопропанола или смеси изопропанол—вода при перемешивании прибавляют в один прием 0,05 моль 1,1,2,2-тетрацианоэтана. Происходит быстрое растворение его и в течение 10...20 мин выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают смесью изопропанол—вода, 1 : 1, небольшим количеством изопропанола и перекристаллизовывают из изопропанола (соединение IIIx из метанола, табл. 1).

2,5-Дизамещенные-N-ацетил-3,3,4,4-тетрацианопирролидины IVa—e. К раствору 0,1 моль тетрацианопирролидина III в 250 мл обезвоженного ацетона прибавляют в один прием 15,7 г (0,2 моль) хлористого ацетила и затем при охлаждении водой и при перемешивании прибавляют по каплям раствор 20,2 г (0,2 моль) абсолютного триэтиламина в 70 мл обезвоженного ацетона. После прибавления всего количества триэтиламина продолжают перемешивание 30 мин при комнатной температуре. Затем реакционную массу разбавляют водой до 1 л, выделившуюся маслообразную массу отделяют декантированием, промывают водой, а затем растирают в 70 мл изопропанола. Закристаллизовавшееся при этом вещество отфильтровывают, промывают изопропанолом и перекристаллизовывают из смеси изопропанол—метилцеллюлозольв (2 : 1), соединения IVде — из изопропанола (табл. 1).

Ацилирование 2,5-дифенил-3,3,4,4-тетрацианопирролидина плохо воспроизводится. В одном случае в аналогичных условиях вместо ацетилпирролидина IVa с выходом 51% был выделен 2,5-дифенил-3,4,4-трициано-2-пирролин V с $T_{пл}$ 189...191 °C (из ацетонитрила). Масс-спектр: 296(100), 270(21), 269(63), 219(11), 193(43), 192(8), 139(13), 104(28), 77(38), 51(30).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Промоненков В. К., Белов Ю. П., Булай А. Х., Сильвестрова С. Ю. // ХГС. — 1981. — № 3. — С. 402.
2. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Заболоцкая М. Ю. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1062.
3. А.с. 1178746 СССР / Насакин О. Е., Воробьева М. П., Абрамов И. А., Шевницын Л. С., Чернихов А. Я., Яковлев М. Н., Сухобоков А. В., Алексеева Л. А. // Б. И. — 1985. — № 34.
4. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Заболоцкая М. Ю. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1067.
5. Гольдфарб Я. Л., Остапенко Э. Г., Виноградова В. Г. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 902.
6. Galje A. // Chim. Ind. — 1965. — Vol. 93. — P. 259.
7. Золотой А. Б., Лычиков А. Н., Лукин П. М., Прохоров А. И., Насакин О. Е., Булай А. Х., Атовмян Л. О. // ДАН. — 1990. — Т. 313. — С. 110.
8. Прохоров А. И., Золотой А. Б., Лычиков А. Н., Лукин П. М., Насакин О. Е., Атовмян Л. О. // ЖСХ. — 1991. — Т. 32. — С. 108.

Чувашский государственный университет
им. И.Н.Ульянова, Чебоксары 428015

Поступило в редакцию 10.02.94