

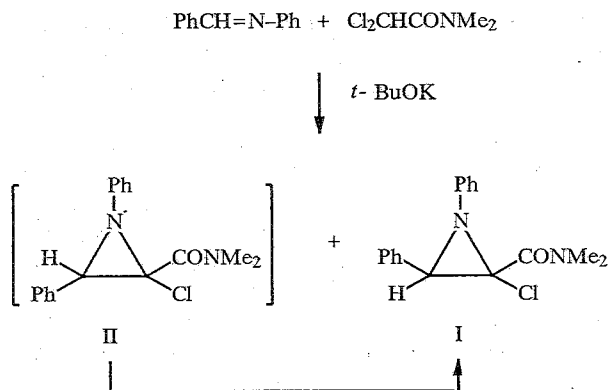
В. А. Мамедов, И. А. Литвинов, Ф. Г. Сибгатуллина,
О. Н. Катаева, И. А. Нуретдинов, В. А. Наумов

СТРУКТУРА ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ БЕНЗАЛЬАНИЛИНА С N,N-ДИМЕТИЛАМИДОМ ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ДАРЗАНА

Конденсацией бензальанилина с N,N-диметиламидом дихлоруксусной кислоты в условиях реакции Дарзана получен *r*-1, *t*-3-дифенил-*c*-2-хлор-2-(N,N-диметилкарбамоил)азиридин. Структура установлена методом рентгеноструктурного анализа. Обсуждается стабилизация положения заместителей при атомах азиридинового кольца гиперконъюгационным взаимодействием неподеленной электронной пары атома азота с разрыхляющей орбиталью связи C—Cl.

Конденсация Дарзана успешно применяется в синтезе глицидных эфиров [1], α -галогенэпоксидов [2], α -галогенкетонов [3], α,α -дигалогенгидринов [4] и т. д. Применение этой реакции в синтезе азиридинов при взаимодействии α -галогенкарбанионов с иминами ограничивается работами Дейрупа [5], которому с низкими выходами удалось выделить *цис*- и *транс*-изомеры замещенных азиридина, и работой Вартски [6], показавшего, что для подобных реакций можно повысить выходы, применяя *мета*-хлорбензилиденанилин. В единственной работе [7], в которой исследована конденсация изопропилового эфира дихлоруксусной кислоты с различными иминами, установлено, что независимо от природы радикала в азометиновом фрагменте всегда получается один и тот же стереоизомер.

Для понимания причины образования одного изомера в подобных реакциях в настоящей работе мы исследовали конденсацию бензальанилина с N,N-диметиламидом дихлоруксусной кислоты в присутствии сухого *t*-BuOK в 1,2-диметоксиэтаноле и ТГФ.



В спектре ПМР реакционной смеси, полученной в диметоксиэтаноле, кроме сигналов амидных групп и фенильных заместителей присутствуют синглетные сигналы в области 4,16 и 3,78 м. д. протонов азиридинового кольца от различных стереоизомеров. При стоянии или во время перекристаллизации (*i*-PrOH) сигнал в области 4,16 м. д. исчезает. В спектре ПМР реакционной смеси, полученной при конденсации в ТГФ, отсутствует сигнал протона азиридинового кольца в области 4,16 м. д. Это можно объяснить тем, что в ТГФ переход одного изомера в другой происходит

Таблица 1

Координаты неводородных атомов структуры I
и их эквивалентные изотропные температурные факторы

Атом	x	y	z	В _{изо} ^{ЭКВ}
Cl	0,0085(1)	0,2492(3)	0,45758(7)	5,01(3)
O	0,2170(4)	-0,1956(6)	0,4548(2)	5,6(1)
N(1)	0,1172(4)	0,0711(8)	0,3669(2)	3,9(1)
N(2)	0,2834(5)	0,1020(8)	0,5039(2)	5,1(1)
C(2)	0,1352(5)	0,1449(9)	0,4235(2)	3,3(1)
C(3)	0,1762(5)	0,2836(9)	0,3753(2)	3,6(1)
C(4)	0,2160(5)	0,0044(9)	0,4622(2)	4,1(1)
C(5)	0,879(8)	0,337(1)	0,5143(3)	6,6(2)
C(6)	0,3521(7)	-0,030(1)	0,5453(3)	7,3(2)
C(7)	-0,0005(5)	0,042(1)	0,3378(2)	4,4(1)
C(8)	-0,0671(6)	-0,144(1)	0,3542(3)	5,9(2)
C(9)	-0,1775(6)	-0,184(1)	0,3241(3)	8,5(2)
C(10)	-0,2229(7)	-0,041(1)	0,2785(3)	7,6(2)
C(11)	-0,1543(6)	0,134(1)	0,2652(3)	7,0(2)
C(12)	-0,0415(6)	0,178(1)	0,2943(3)	5,1(1)
C(13)	0,3051(5)	0,3001(9)	0,3604(2)	3,6(1)
C(14)	0,3661(6)	0,3640(4)	1,0779(4)	5,0(1)
C(15)	0,4850(6)	0,519(1)	0,3530(3)	5,5(2)
C(16)	0,5416(5)	0,348(1)	0,3275(3)	5,3(2)
C(17)	0,4808(5)	0,150(1)	0,3195(3)	5,0(1)
C(18)	0,3630(5)	0,1282(9)	0,3361(3)	4,1(1)

вием неподеленной пары электронов атома N(1) с разрыхляющей орбиталью связи C—Cl, которое реализуется в структуре I и не реализуется в структуре II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы соединения I, C₁₇H₁₇ClN₂O, моноклинные; при 20 °C $a = 10,968(4)$, $b = 6,073(3)$, $c = 23,753(9)$ Å, $\beta = 93,71(3)^\circ$, $d_{\text{выч}} = 1,27$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/с. Параметры ячейки и интенсивности 1103 независимых отражений с $F^2 \geq 3\sigma$ измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре ENRAF-NONIUS CAD-4 (λ MoK α , графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование, $\theta \geq 25^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена в анизотропном приближении. Все атомы водорода выявлены из разностного ряда, их вклад в структурные амплитуды учитывался

Таблица 2

Валентные углы в молекуле I, ω (град)

Угол	ω	Угол	ω
C(2)N(1)C(3)	63,6(3)	N(1)C(2)C(3)	59,3(3)
C(2)N(1)C(7)	124,2(4)	N(1)C(2)C(4)	116,2(4)
C(3)N(1)C(7)	123,6(4)	C(3)C(2)C(4)	126,0(4)
C(4)N(2)C(5)	125,1(4)	N(1)C(3)C(2)	57,1(3)
C(4)N(2)C(6)	120,0(4)	N(1)C(3)C(13)	116,8(3)
C(5)N(2)C(6)	114,8(5)	C(2)C(3)C(13)	123,5(4)
ClC(2)N(1)	118,7(3)	OC(4)N(2)	122,3(5)
ClC(2)C(3)	115,3(3)	OC(4)C(2)	119,0(5)
ClC(2)C(4)	111,9(3)	N(2)C(4)C(2)	118,6(4)

Торсионные углы в молекуле I, τ (град)

Угол	τ	Угол	τ
C(3)N(1)C(2)Cl	104,10	C(3)N(1)C(7)C(8)	-152,9
C(3)N(1)C(2)C(4)	-118,0	C(5)N(2)C(4)O	179,0
C(7)N(1)C(2)Cl	-10,0	C(5)N(2)C(4)C(2)	-1,7
C(7)N(1)C(2)C(3)	-114,2	C(6)N(2)C(4)O	-5,7
C(7)N(1)C(2)C(4)	127,8	C(6)N(2)C(4)C(2)	173,6
C(2)N(1)C(3)C(13)	114,2	ClC(2)C(4)O	108,0
C(7)N(1)C(3)C(2)	115,1	ClC(2)C(4)N(2)	-71,2
C(7)N(1)C(3)C(13)	-130,8	N(1)C(2)C(4)O	-32,6
ClC(2)C(3)N(1)	-109,7	N(1)C(2)C(4)N(2)	148,0
ClC(2)C(3)C(13)	147,8	C(3)C(2)C(4)O	-102,4
N(1)C(2)C(3)C(13)	-102,5	C(3)C(2)C(4)N(2)	78,3
C(4)C(2)C(3)N(1)	101,7	N(1)C(3)C(13)C(14)	-178,9
C(4)C(2)C(3)C(13)	-0,8	C(2)C(3)C(13)C(14)	-112,2
C(2)N(1)C(7)C(8)	-74,0		

в заключительных циклах уточнения с фиксированными позиционными и изотропными температурными параметрами ($V_{\text{изо}} = 4 \text{ \AA}^3$). Окончательные значения факторов расхожимости $R = 0,056$, $R_w = 0,078$. Все расчеты выполнены на ЭВМ PDP 11/23 по программам комплекса SDP.

Координаты неводородных атомов структуры приведены в табл. 1, геометрия молекулы и длины связей в ней показаны на рисунке, валентные и торсионные углы приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Varian T-60, внутренний стандарт — ТМС.

Данные элементного анализа на С, Н, N, Cl соответствуют вычисленным.

Взаимодействие бензальанилина с N,N-диметиламидом дихлоруксусной кислоты. К смеси порошкообразного *t*-BuOK (приготовленного упариванием при 100 °С и 12 мм рт. ст. раствора 2,2 г (0,056 г-атом) К в 50 мл *t*-BuOH) и 5,3 г (0,029 моль) бензальанилина в 200 мл свежеперегнанного диметоксиэтана, добавляют в токе аргона при -40 °С в течение 1 ч 8,2 г (0,052 моль) диметиламида дихлоруксусной кислоты. Доводят температуру реакционной смеси до 20 °С и при этой температуре перемешивают еще 1,5 ч. Диметоксиэтан отгоняют в вакууме досуха. Остаток обрабатывают насыщенным раствором NaCl. Экстрагируют эфиром (3 × 50 мл), сушат MgSO₄. Спектр ПМР сырого вещества после отгонки эфира (CD₃CN): 2,63 (6H, с, N(CH₃)₂); 2,66 (3H, с, NCH₃); 3,08 (3H, с, NCH₃); 3,78 (1H, с, CH); 4,16 (1H, с, CH); 6,76...7,86 м. д. (сигналы от фенильных групп). После перекристаллизации из *i*-PrOH получают 5,4 г (62%) соединения I, белые кристаллы, $T_{\text{пл}} 131...133 \text{ } ^\circ\text{C}$. ИК спектр: 3060, 3045, 1665, 1600, 1495, 1465, 1400, 1330, 1270, 835, 780, 705 см⁻¹. Спектр ПМР (CD₃CN): 2,63 (6H, с, N(CH₃)₂); 3,78 (1H, с, CH); 6,76...7,13 (5H, м, N—C₆H₅); 7,20 м. д. (5H, с, C₆H₅).

Эта же реакция проведена в ТГФ в аналогичных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Пер. с англ. — М.: Химия, 1982. — Т. 2. — С. 728.
2. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 9. — С. 2159.
3. Мамедов В. А., Малаев В. Г., Сибгатуллина Ф. Г., Нуретдинов И. А., Китаев Ю. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 2. — С. 438.
4. Мамедов В. А., Валеева В. Н., Антохина Л. А., Нуретдинов И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 8. — С. 1870.
5. Deyrup I. A. // J. Org. Chem. — 1969. — Vol. 34. — P. 2724.
6. Wartski L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1977. — N 17. — P. 602.
7. Coutrot Ph., El Gadi A. // J. Organomet. Chem. — 1985. — N 280. — P. C11.
8. McDonald R. N., Schwab P. A. // J. Org. Chem. — 1964. — Vol. 29. — P. 2459.