

УДК 542.95+547.66

3,6-ЭНДОКСОЦИКЛОГЕКСАНЫ И -ЦИКЛОГЕКСЕНЫ

XXV.* НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
4,5-(1-БЕНЗИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛИНО)-3,6-ЭНДОКСОГЕКСАГИДРОФТАЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ

Н. С. Зефирова, П. П. Кадзьяускас, Ю. К. Юрьев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 15 IX 1964

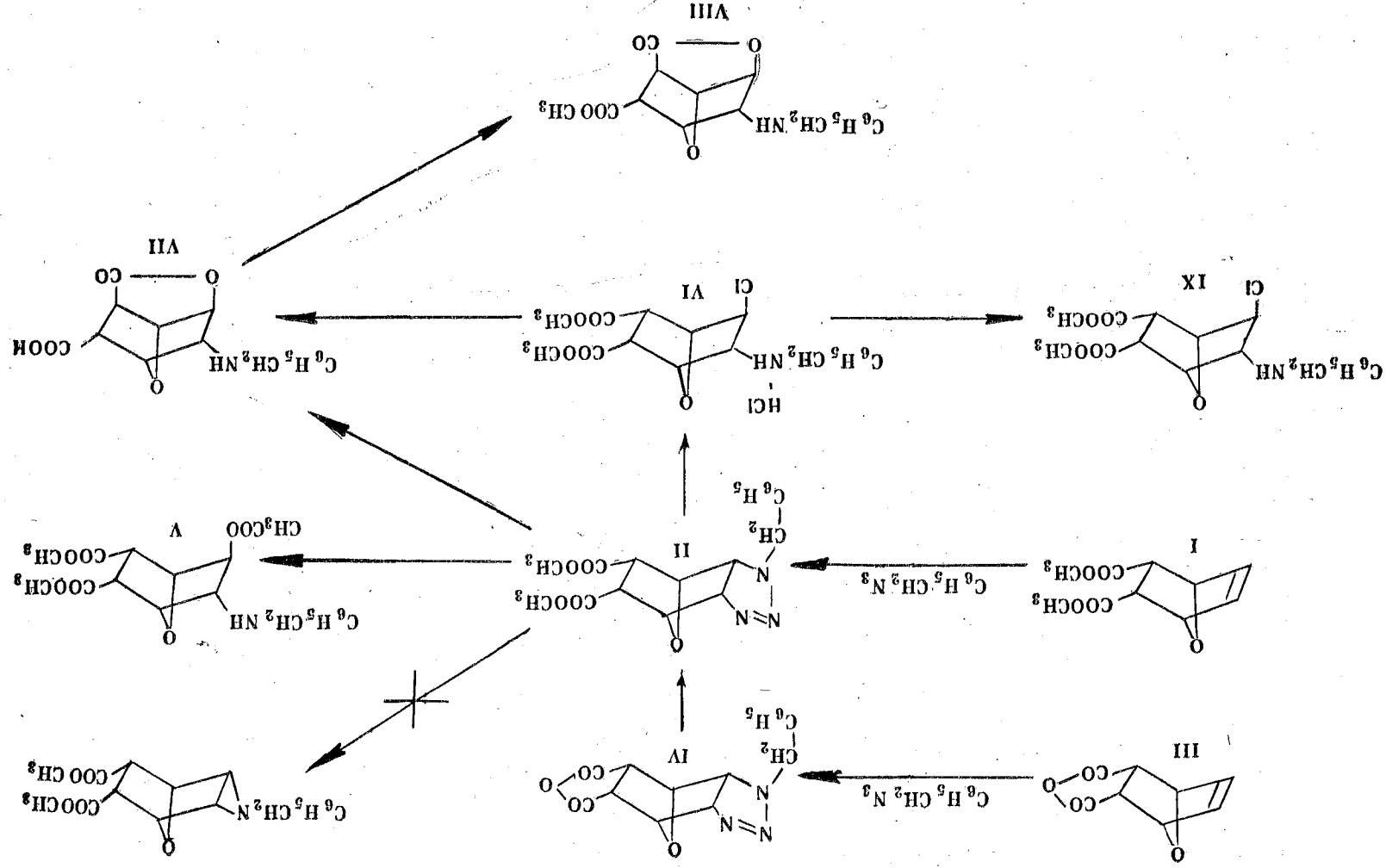
Взаимодействием бензилазида с аддуктом фурана и малеинового ангидрида синтезированы ангидрид и диметиловый эфир 4,5-(1-бензил-1,2,3-триазолино)-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты с *экзо-цис*-расположением триазолинового кольца. Раскрытие триазолинового цикла при действии соляной и уксусной кислот протекает с выделением азота и образованием хлор- и, соответственно, ацетоксипроизводного, не сопровождаясь перегруппировкой типа Вагнера—Меервейна.

В предыдущей работе¹ мы показали, что раскрытие N-фенилэтиленминового цикла в диметиловом эфире *экзо-цис*-4,5-N-фенилимино-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты протекает без перегруппировки Вагнера—Меервейна (В—М). Поскольку один из факторов, определяющих способность соединения реагировать с перегруппировкой В—М, является устойчивость промежуточно образующегося ониевого иона^{2,3}, представляло интерес исследовать влияние других заместителей у атома азота на устойчивость соответствующего иммониевого иона и тем самым на способность полученных соединений реагировать с перегруппировкой.

В настоящей работе мы изучили присоединение бензилазида к диметиловому эфиру 3,6-эндоксо- Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты (I). Бензилазид присоединяется по двойной связи этого эфира, как и фенилазид, с образованием соответствующего N-бензилтриазолинового производного^{4,5} — диметилового эфира *экзо-цис*-4,5-(1-бензил-1,2,3-триазолино)-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (II). Триазолин II был получен также действием бензилазида на аддукт фурана с малеиновым ангидридом (III) с последующим метилированием IV эфирно-метанольным раствором диазометана. Однако все попытки получить из триазолина II бензилиминопроизводное были безуспешными. При термическом разложении диметилового эфира триазолина II возвращалось или исходное вещество или же неидентифицируемые продукты разложения. Это еще раз подтверждает стабильность N-бензилтриазолиновых производных к термическому разложению, как это уже отмечалось в литературе для соответствующих производных норборнана⁶. При разложении диметилового эфира II в уксусной кислоте получается ацетат V, при действии соляной кислотой на II получен хлоргидрат VI.

Как известно, присоединение фенилазида к производным 3,6-эндоксоциклогексена является *экзо*-присоединением⁷. Мы нашли, что при кипячении II и VI с метилатом натрия и последующем добавлении воды протекает изомеризация сложноэфирных групп и образуется лактоно-

* Сообщение XXIV см.¹



кислота VII, метилирование которой диазометаном приводит к эфиру лактонокислоты (VIII). Это подтверждает экзо-конфигурацию триазолинового цикла в II и тем самым экзо-присоединение бензилазида к ангидриду и диметиловому эфиру 3,6-эндоксо- Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметиловый эфир 4,5-(1-бензил-1, 2, 3-триазино)-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (II). 5 г диметилового эфира кислоты I в 30 мл ацетона и 3,4 г бензилазида⁸ оставляют стоять 7 суток. После отгонки ацетона в вакууме получено 7,8 г (96%) II с т. пл. 137° (из смеси бензол — петролейный эфир). Найдено: С 58,73; 58,79; Н 5,61; 5,68; N 12,43; 12,56%. $C_{17}H_{19}N_3O_5$. Вычислено: С 59,12; Н 5,54; N 12,6%.

Ангидрид 4,5-(1-бензил-1, 2, 3-триазино)-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (IV). 1,6 г аддукта фурана III растворяют в 20 мл абсолютного ацетона, добавляют 1,35 г бензилазида и оставляют на 7 суток. После отгонки растворителя получено 2,6 г (90%) IV с т. пл. 205—206° (из диоксана). Найдено: С 59,96; 60,04; Н 4,50; 4,63%. $C_{15}H_{13}N_3O_4$. Вычислено: С 60,16; Н 4,3%.

После обработки IV эфирно-метанольным раствором диазометана получен II с т. пл. 136—137° (из смеси бензол—петролейный эфир); проба смешения с вышеописанным образцом депрессии температуры плавления не обнаружила.

Гидрохлорид диметилового эфира 4-хлор-5-N-бензиламино-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (VI). К 30 мл 20% соляной кислоты при 0° и энергичном перемешивании добавляют 3,4 г II. Последний растворяется с выделением азота. Через некоторое время начинает выделяться вещество, которое отфильтровывают и сушат на воздухе. Получено 1,2 г (32%) VI с т. пл. 238—240° (из смеси метанол—эфир). Найдено: С 51,95; 52,12; Н 5,51; 5,46%. $C_{17}H_{21}O_5NCl_2$. Вычислено: С 52,31; Н 5,42%.

После обработки VI водным аммиаком получен диметиловый эфир 4-хлор-5-N-бензиламино-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (IX) с т. пл. 78—79° (из метанола). Найдено: С 57,32; 57,39; Н 5,63; 5,64%. $C_{17}H_{20}O_5NCl$. Вычислено: С 57,71; Н 5,69%.

Диметиловый эфир 4-ацетокси-5-бензиламино-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (V). 1 г II растворяют в 2 мл ледяной уксусной кислоты и после прекращения выделения азота нейтрализуют раствором бикарбоната натрия и экстрагируют хлороформом. Вытяжку сушат сульфатом натрия и отгоняют растворитель в вакууме. Выход 1 г (91%). Т. пл. 132—133,5° (из смеси этилацетат — петролейный эфир). Найдено: С 60,02; 60,15; Н 6,37; 6,36%. $C_{19}H_{23}NO_7$. Вычислено: С 60,46; Н 6,14%.

Лактон 4-окси-5-N-бензиламино-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (VII).

а) 0,5 г II растворяют в 10 мл абсолютного метанола, приливают раствор 0,2 г натрия в 5 мл абсолютного метанола и кипятят 10 часов. Добавив 2 мл воды, кипятят еще 2 часа, отгоняют метанол, растворяют остаток в 3 мл воды и подкисляют 2 N соляной кислотой. Из выделившегося маслообразного вещества темно-коричневого цвета после повторного кипячения с углем в метаноле получено 0,16 г (40%) VII с т. пл. 234—236° (из метанола). Найдено: С 62,60; 62,73; Н 4,90; 4,94%. $C_{15}H_{15}NO_5$. Вычислено: С 62,32; Н 5,22%.

В ИК спектре VII присутствуют полосы, характерные для γ -лактона (1766 cm^{-1}) и для карбоксила (1720 cm^{-1}).

б) Из 0,2 г хлорпроизводного VI по аналогичной методике получено 0,08 г идентичной VII лактонокислоты с т. пл. 234—236° (из метанола). Проба смешения двух образцов лактонокислоты IX депрессии температуры плавления не обнаружила.

Метилловый эфир VIII получен метилированием VII эфирно-метанольным раствором диазометана. Т. пл. 168—170° (из метанола). Найдено: С 63,30; 63,38; Н 5,40; 5,43%. С₁₆Н₁₇О₅. Вычислено: С 63,39; Н 5,65%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Зефирова, Г. П. Крутецкая, Л. П. Приказчикова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 1965, 35.
2. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, 1962, 32, 773.
3. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, 1963, 33, 804.
4. K. Alder, G. Stein, Ann., 1931, 485, 211.
5. K. Henkel, F. Weygand, Ber., 1943, 76, 812.
6. U. Post, Über einige Reaktionen von Aziden mit der Aktiven Doppelbindung des Bicyclo[1.2.2]Hepten Systems, Jnaugural-Dissertation, Köln, 1960.
7. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, 1961, 31, 1125.
8. T. Curtius, G. Ehrhart, Ber., 1922, 55, 1559.

3,6-ENDOXOCYCLOHEXANES AND -CYCLOHEXENES

XXV. SOME REACTIONS OF DIMETHYL ESTER OF 4,5-(1-BENZYL-1,2,3-TRIAZOLINE)-3,6-ENDOXOHYDROPHTHALIC ACID

N. S. Zefirov, P. P. Kadziauskas, Yu. K. Yuryev

M. V. Lomonosov Moscow State University

Received September 15, 1964

The reaction of benzylazide with furan-maleic anhydride adduct leads to anhydride and dimethyl ester of 4,5-(1-benzyl-1,2,3-triazoline)-3,6-endoxohydrophthalic acid with *exo-cis*-configuration of the triazoline ring. The cleavage of them with hydrochloric and acetic acids proceeds with removal of nitrogen and formation of chloro- and acetoxyderivatives without Wagner—Meerwein rearrangement.