

А. Я. Страков, М. В. Петрова, А. И. Гурковский,  
О. Я. Нейланд

РЕАКЦИИ 2-ФОРМИЛ-1,3-ЦИКЛАНДИОНОВ  
С N,N'-ЗАМЕЩЕННЫМИ 1,1-ДИАМИНО-2-НИТРОЭТЕНАМИ

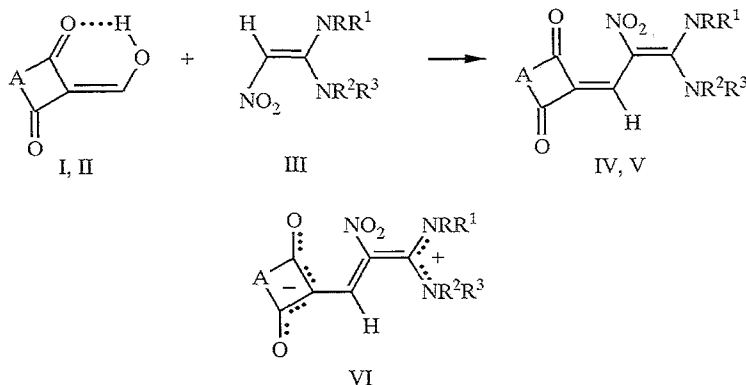
В реакциях 2-формилдимедона и 2-формил-1,3-индандиона с 1,1-ди(2-гидроксиэтиламино)- и 1,1-ди(4-морфолил)-2-нитроэтенами получены соответственно 2-[3,3-ди(2-гидроксиэтиламино)-2-нитропроп-2-ен-1-илиден]- и 2-[3,3-ди(4-морфолил)-2-нитропроп-2-ен-1-илиден]-5,5-диметил-1,3-циклогександионы и 1,3-индандионы. Взаимодействие тех же 2-формил-1,3-цикландионов с 2-нитрометиленимидазолидином приводит к 8,8-диметил-4-нитро-6-оксо-1,2,3,6,7,8-гексагидроимидазо[1,2-*a*]хинолину и соответственно 4-нитро-6-оксо-1,2-дигидро-6Н-имидазо[1,2-*c*]-4-азафлуорену.

N-Замещенные 1,1-диамино-2-нитроэтены реагируют с соединениями, содержащими поляризованные одной или несколькими электроноакцепторными группами двойные связи, образуя продукты реакции, сходные с продуктами реакций Манниха или альдольной конденсации [1—6]. В результате взаимодействия 2-формилдимедона (I) и 2-формил-1,3-индандиона (II), наиболее реакционноспособным электрофильным центром которых является экзоциклический атом углерода енольной формы [7], с 1,1-ди(метиламино)-2-нитроэтенем (IIIa) получены [1] 2-[3,3-ди(метиламино)-2-нитропроп-2-енилиден]-5,5-диметил-1,3-циклогександион (IVa) и -1,3-индандион (Va).

В продолжение этой работы проведены реакции формилпроизводных I и II с 1,1-ди(2-гидроксиэтил)- (IIIб) и 1,1-диморфолил- (IIIв) 2-нитроэтенами, а также с 2-нитрометиленимидазолидином (IIIг), которые получены из 1,1-ди(метилтио)-2-нитроэтена по методике [8].

Взаимодействие 2-формил-1,3-цикландионов I, II с 1,1-ди(2-гидроксиэтил)-2-нитроэтенем (IIIб) протекают легко. Сливание метанольных или этанольных растворов I и II с эквимолярными количествами соединения IIIб приводит к соответствующим продуктам конденсации IVб и Vб. Кипячение реакционных смесей, а также попытки кристаллизации, как правило, приводят к появлению побочных продуктов.

Схема 1



I, IV A = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; II, V A = 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III—V a R = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>;  
б R = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; в RR<sup>1</sup> = R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> = N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O;  
III г R = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup>R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

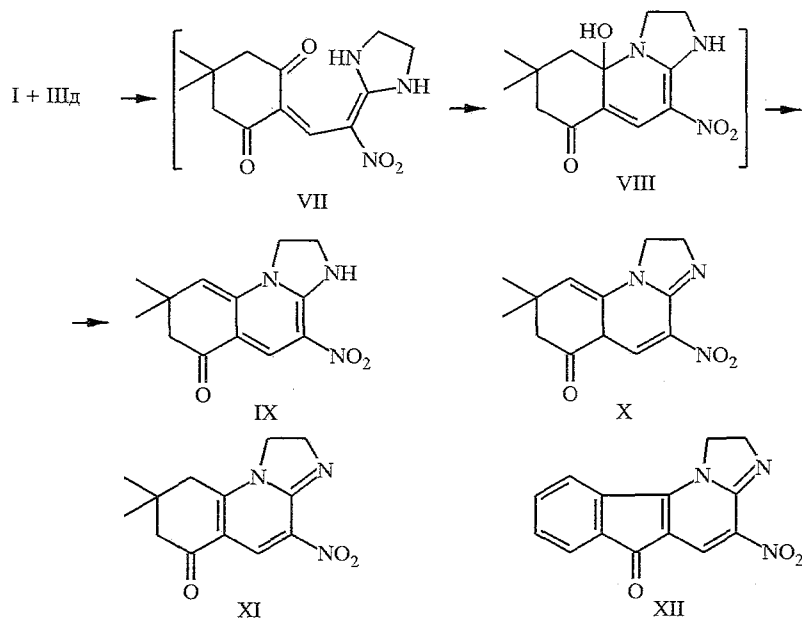
Такое поведение соединений IVб и Vб может быть объяснено наличием в молекулах функциональных групп (ОН, NH, СО), способных вступать как во внутри-, так и межмолекулярные реакции. Взаимодействие соединений I и II с 1,1-ди(4-морфолил)-2-нитроэтаном (IIIв) менее чувствительно к ужесточению условий реакции, и продукты IVв и Vв могут быть перекристаллизованы.

Строение соединений IV, Vб,в, подтверждается данными ИК спектров и спектров ПМР (приведены в экспериментальной части). Более информативны спектры ПМР, которые подтверждают по числу и характеру наличия всех протонов. Протон при непредельном атоме С(2) характеризуется величиной  $\delta = 8,86$  (IVб),  $8,84$  (IVв),  $8,24$  (Vб) и  $8,51$  м. д. (Vв). Протоны С(4) и С(6) метиленовых групп соединения IVб проявляются единым синглетом при  $2,31$  м. д.

По аналогии с данными ИК спектров и спектров ПМР соединений IVб,в и IVа [1] более вероятна и в этих случаях сильнополярная бетаиновая структура VI.

Взаимодействие формилпроизводных I и II с 2-нитрометиленимидазолидином (IIIг) начинается при  $20^\circ\text{C}$  и проходит ступенчато. Десятиминутное кипячение эквимольных количеств соединений I и IIIг в этаноле ведет к стабильному, при дальнейшем кипячении не изменяющемуся продукту ярко-красного цвета. При обсуждении структуры этого соединения следовало учитывать, что дегидратация возможного промежуточно образующегося продукта внутримолекулярного присоединения VIII может привести как к структуре IX, так и молекулам X или XI.

Схема 2



Спектр ПМР полученного соединения, характеризуемый широким синглетом подвижного NH (или ОН) протона (9,6 м.д.), резонансным поглощением двух сопряженных фрагментов =СН (4,66 и 7,57 м. д.) в виде дублетов с КССВ через четыре связи  $^4J(\text{H,H}) = 1,4$  Гц, мультиплетом  $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$  (3,8...4,0 м. д.) и синглетами метильных (1,05 м.д.) и метиленовой (2,33 м. д.) групп, полностью исключает из рассмотрения структуру XI, но в равной степени соответствует формам IX и X. В то же время данные по наблюдению гомоядерного эффекта Оверхаузера между NH и  $\text{NCH}_2$

протонами (IX) и отсутствие указанного эффекта между протонами OH и =CH структуры X свидетельствуют в пользу структуры IX.

Наличие карбонильной и NH групп обнаруживается и в ИК спектре ( $\nu_{CO}$  1694  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{NH}$  3320  $\text{см}^{-1}$ ). Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  также подтверждают образование структуры IX. Слабополюный резонансный сигнал, наблюдаемый при 194 м. д., свидетельствует о наличии карбонильной группы, так как известно, что углеродные сигналы групп С=O  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений достаточно характерны и наблюдаются в области 185...195 м. д. [9].

Кроме того, при H/D изотопном замещении подвижного NH протона наибольший изотопный эффект ( $^2\Delta = 0,125$ ) наблюдается на N(D)CH<sub>2</sub>—, подтверждая локализацию протона у атома азота и, следовательно, структуру IX. При этом отмечается полное отсутствие изотопного сдвига низкопольного карбонильного сигнала при 194 м. д., что также подтверждает структуру IX и исключает X.

Десятиминутное кипячение 2-формил-1,3-индандиона II и 2-нитрометиленимидазолидина IIIг в этаноле приводит, в результате единственно возможной дегидратации промежуточного продукта типа VIII, к соединению XII, строение которого подтверждают данные ИК спектров и спектров  $^1\text{H}$  ЯМР.

Качество кристаллов соединений IX и XII позволяет в рентгеноструктурных исследованиях подтвердить лишь С—N—O остов молекул, но не позволяет фиксировать положение атомов водорода.

Соединение IX содержит необычную сопряженную донорно-акцепторную систему, содержащую диаминоэтеную донорную часть и две акцепторные — нитро- и карбонильную группы. Это вызывает поглощение в видимой области спектра.

Соединение XII, строение которого подобно IX, содержит акцепторный инденоновый фрагмент и нитрогруппу, а в качестве донорной части — амидиновый фрагмент. Эти структурные особенности лежат в основе интенсивного поглощения в видимой области ~440 нм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Spesord 75-IR для суспензий в вазелиновом масле (область 1800...1500  $\text{см}^{-1}$ ) и гексахлорбутадиене (область 3600...2000  $\text{см}^{-1}$ , частоты валентных колебаний связей С—Н в районе 3050...2800  $\text{см}^{-1}$  не приведены).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исследованных соединений регистрировали на спектрометрах Bruker WH 90/DS и Varian-Mercury на частотах 90 и 200 МГц соответственно. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Varian-Mercury на частоте 50,03 МГц. Внутренний стандарт ГМДС.

Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Spesord M-40 при концентрации растворов  $10^{-5}$  моль/л.

2-[3,3-Ди(2-гидроксиэтиламино)-2-нитропроп-2-енилиден]-5,5-диметил-1,3-циклогександион (IVб). К раствору 0,34 г (2 ммоль) 2-формилдимедона I в 5 мл метанола приливают эквимолярное количество (0,38 г) 1,1-ди(2-гидроксиэтиламино)-2-нитроэтена IIIб в 20 мл метанола и оставляют на 72 ч при 20 °С. Желтый осадок IVб отфильтровывают. Выход 33 %.  $T_{пл}$  178...180 °С. ИК спектр: 1670, 1640, 1596, 1568, 1522; 3480, 3260...3180  $\text{см}^{-1}$ . Спектр ПМР, ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-D}_6$ ): 1,04 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,31 (4H, с, 2CH<sub>2</sub>); 3,37...3,67 (8H, м, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,24 (1H, м,  $J = 6$  Гц, OH); 5,07 (1H, т,  $J = 6$  Гц, OH); 8,58 (1H, т,  $J = 6$  Гц, NH); 8,86 (1H, с, =CH—); 8,89 м. д. (1H, т,  $J = 6$  Гц, NH). Найдено, %: С 52,60; Н 6,80; N 12,12.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 52,78; Н 6,79; N 12,31.

2-[3,3-Ди(4-морфолил)-2-нитропроп-2-енилиден]-5,5-диметил-1,3-циклогександион (IVв). Кипятят 10 мин 0,34 г (2 ммоль) I и 0,49 г (2 ммоль) 1,1-ди(4-морфолил)-2-нитроэтена в 20 мл этанола. На роторном испарителе удаляют половину объема этанола, оставляют на сутки, отфильтровывают желтый осадок IVв и перекристаллизовывают из этанола. Выход 80 %.  $T_{пл}$  126...130 °С. ИК спектр: 1650, 1584, 1518  $\text{см}^{-1}$ . Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,04 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,33

(2H, с, CH<sub>2</sub>); 2,42 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 3,51...3,76 (16H, м, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)O); 8,84 м. д. (1H, с, =CH—). Найдено, %: С 58,10; Н 6,88, N 10,50. C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 58,00; Н 6,92; N 10,68.

2-[3,3-Ди(2-гидроксиэтиламино)-2-нитропроп-2-енилиден]-1,3-индандион (Vб). К доведению до кипения раствору 0,50 г (2,9 ммоль) 2-формил-1,3-индандиона в 10 мл метанола приливают раствор 0,55 г (2,9 ммоль) Пб в 15 мл метанола той же температуры. Через 24 ч желтый осадок отфильтровывают. Получают 0,64 г (70 %) соединения Vб. T<sub>пл</sub> 214...215 °С. ИК спектр: 1684, 1648, 1635, 1600, 1582, 1560; 3450, 3230...3200, 3125 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 3,18...3,51 (8H, м, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,71 (1H, т, J = 6 Гц, OH); 5,04 (1H, т, J = 6 Гц, OH); 7,67 (4H, центр м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8,24 (1H, с, =CH—); 9,02 (1H, т, J = 6 Гц, NH); 9,47 м. д. (1H, т, J = 6 Гц, NH). Найдено, %: С 55,15; Н 4,90; N 12,02. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 55,33; Н 4,93; N 12,10.

2-[3,3-Ди(4-морфолил)-2-нитропроп-2-енилиден]-1,3-индандион (Vв). Кипятят 10 мин 0,30 г (1,7 ммоль) соединения Пб, 0,42 г (1,7 ммоль) Пг в 20 мл этанола. Через 3 ч осадок Vг отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,30 г (46 %) желтых кристаллов. T<sub>пл</sub> 206...209 °С ИК спектр: 1706, 1656, 1574, 1552, 1549 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 3,70 (16H, центр м, 2N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); 7,67...7,80 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8,51 м. д. (1H, с, =CH—). Найдено, %: С 60,03; Н 5,30; N 10,40. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 60,14; Н 5,30; N 10,52.

4-Нитро-6-оксо-8,8-диметил-1,2,3,6,7,8-гексагидроимидазо[1,2-α]хинолин (IX). Раствор 0,84 г (5 ммоль) соединения Г в 10 мл этанола и 0,65 г (5 ммоль) Пд в 15 мл этанола сливают вместе и кипятят 10 мин. Выпадающий по мере кипячения осадок IX ярко-красного цвета охлаждают, отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона. Получают 0,78 г (60 %) соединения IX. T<sub>пл</sub> 248...249 °С. ИК спектр: 1694, 1678, 1645, 1614, 1566; 3320 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 1,05 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,33 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 3,85 (4H, центр м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,66 (1H, д, J = 1,4 Гц, =C(9)H—); 7,57 (1H, д, J = 1,4 Гц, =C(5)H—); 9,53 м. д. (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-D<sub>6</sub>): 29,67; 32,95; 43,33; 44,98; 51,85; 106,03; 110,12; 114,53; 123,65; 131,85; 152,91; 194,12. УФ спектр в этаноле, λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 267 (4,15); 311 (3,58); 429 (4,14). Найдено, %: С 59,61; Н 5,70; N 16,00. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59,76; Н 5,79; N 16,08.

4-Нитро-6-оксо-1,2-дигидро-6H-имидазо[1,2-с]-4-азафлуорен (XII). Кипятят 1 ч 0,35 г (2 ммоль) соединения П и 0,26 г (2 ммоль) Пд в 30 мл этанола. Выпавший темно-коричневый осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из ДМФА и сушат сначала при 80 °С, а затем в вакуум-эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Получают 0,36 г (67 %) соединения XII, T<sub>пл</sub> 264...266 °С. ИК спектр: 1698, 1654, 1607, 1582, 1573, 1535, 1522 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 4,24...4,62 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,78...7,95 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8,32 м. д. (1H, с, =CH—). УФ спектр в хлороформе, λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 256 (плечо); 323 (4,07); 437 (4,56). Найдено, %: С 62,95; Н 3,47; N 15,70. C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62,92; Н 3,39; N 15,72.

Работа финансировалась Латвийским советом по науке в рамках программы «Развитие современных направлений органической химии для обеспечения производства лекарственных средств в Латвии», грант 96.0001.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Страков А. Я., Нейланд О. Я., Козловская Т. Ф., Стракова И. А., Петрова М. В., Кемме А. А., Мишнев А. Ф. // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 1044.
2. Rajappa S., Advani B. G., Srenivassan R. // Tetrahedron. — 1977. — Vol. 33. — P.1057.
3. Schafer H., Gewald K. // J. prakt. Chem. — 1980. — Bd 322. — S. 87.
4. Reddy N. A. V., Maiti S. N., Singh J. P., Micetich R. G. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19. — P. 3021.
5. Tokumitsu T. T. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1990. — Vol. 63. — P. 1921.
6. Tokumitsu T. T., Nagao S. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1993. — Vol. 66. — P. 2118.
7. Петрова М. В., Лиепиньш Э., Паулиньш Я. Я., Гуделе И., Гудринице Э. Ю. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1987. — № 5. — С. 60.
8. Gomper R., Schafer H. // Chem. Ber. — 1967. — Bd 100. — S. 591.
9. Ионин Б. И., Еришов Б. А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. — М.: Химия. — 1983. — 273 с.