

Д. Д. Некрасов, С. Н. Шуров

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
5-АРИЛ-2,3-ДИГИДРО-2,3-ФУРАНДИОНОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ ОДНОВРЕМЕННО СВЯЗИ C=N И C≡N**

Ароилкетены, генерируемые термолизом 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов, реагируют с S-метил-N'-фенил-N-цианоизотиомочевинной, N',N'-диметил-N-цианоформамидом и N,N-бис(β-цианоэтил)цианамидом с образованием, соответственно, 6-арил-2-[(метилтио)(фениламино)метиленамино]-, 6-арил-2-диметиламинометиленамино- и 6-арил-2-[N,N-бис(β-цианоэтил)амино]-4Н-1,3-оксазин-4-онов. Проведено моделирование взаимодействия бензоилкетена с указанными цианосоединениями полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении MNDO-PM3. Предложен механизм образования замещенных 4Н-1,3-оксазин-4-онов.

Ключевые слова: 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионы, ароилкетены, N,N-бис(β-цианоэтил)цианамид, N',N'-диметил-N-цианоформамидин, 2-замещенные 6-арил-4Н-1,3-оксазин-4-оны, S-метил-N'-фенил-N-цианоизотиомочевина, циано[ди(метилтио)]имидокарбонат, полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО в приближении MNDO-PM3, [4+2]-циклоприсоединение.

Известно, что термолиз 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов (бензол, 80 °С) сопровождается элиминированием монооксида углерода и приводит к 6-арил-3-ароил-4-гидрокси-2Н-пиран-2-онам [1]. Образование замещенных пиранов в этой реакции объясняется димеризацией ароилкетенов, первичных продуктов термолиза. Факт образования ароилкетенов в результате термического декарбонирования фурандионов был надежно подтвержден в работе [2].

Ранее было показано, что ароилкетены, генерируемые подобным образом, реагируют с соединениями, содержащими связи C=N и активированные связи C≡N, с образованием продуктов [4+2]-циклоприсоединения – 6-замещенных 3,4-дигидро-2Н-1,3-оксазин-4-онов [3–5] или 4Н-1,3-оксазин-4-онов [6–8] соответственно. Многие из полученных таким образом 1,3-оксазинов проявляют биологическую активность [9], что делает целесообразным дальнейшее изучение этих реакций.

В присутствии соединений с неактивированной цианогруппой (MeCN, PhCN) ароилкетены димеризуются [7].

Взаимодействие 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов с соединениями, содержащими одновременно связи C=N и C≡N, а также активированные и неактивированные связи C≡N практически не изучено. Известно только, что в результате реакции 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов с метиленами-ноацетонитрилом, соединением, содержащим изолированные связи C=N и C≡N (толуол, 110 °С, 1.5 ч), последний участвует в реакции [4+2]-циклопри-

соединения с образующимися ароилкетенами как азометин. В ходе этой реакции получены 6-арил-3-цианометил-3,4-дигидро-2Н-1,3-оксазин-4-оны [6]. 2-(Цианоимино)-1,3-дитиолан в аналогичных условиях реагирует своей связью C≡N, давая соответствующие 4Н-1,3-оксазин-4-оны [7].

Целью настоящей работы являются исследование взаимодействия 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионов **1** с S-метил-N'-фенил-N-цианоизотиомочевинной **3** (R² = SMe, R³ = NHPh), N-циано[ди(метилтио)]имидокарбонатом **4** (R² = R³ = SMe), N',N'-диметил-N-цианоформамидином **5** (R² = H, R³ = NMe₂), содержащими фрагмент N≡C–N=C, и N,N-бис(β-цианоэтил)цианамидом **6**, имеющим неравноценные связи C≡N, а также моделирование их реакций с ароилкетенами методами квантовой химии.

Мы установили, что в результате непродолжительного кипячения эквимолярных количеств соединений **1a,b** и **3** в толуоле образуются 6-арил-2-[(метилтио)(фениламино)метилен]амино-4Н-1,3-оксазин-4-оны **7a,b**. Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа синтезированных соединений приведены в табл. 1, а спектральные характеристики – в табл. 2.

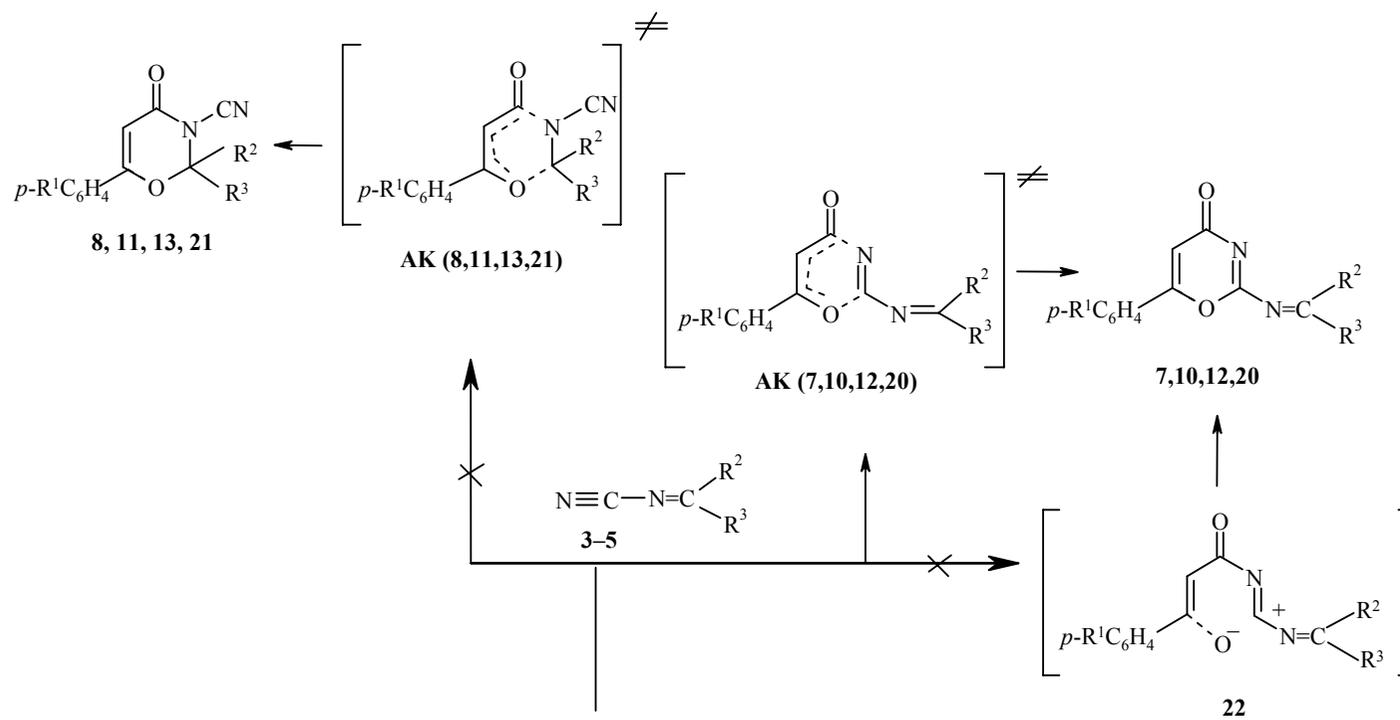
Схема образования оксазинов **7** включает термическое декарбонилирование фурандионов **1** и реакцию [4+2]-циклоприсоединения ароилкетенов **2** по связи C≡N соединения **3**. Продуктов присоединения ароилкетенов по связи C=N изомочевинной **3**, замещенных 3,4-дигидро-2Н-1,3-оксазин-4-онов **8** в реакционной массе обнаружено не было.

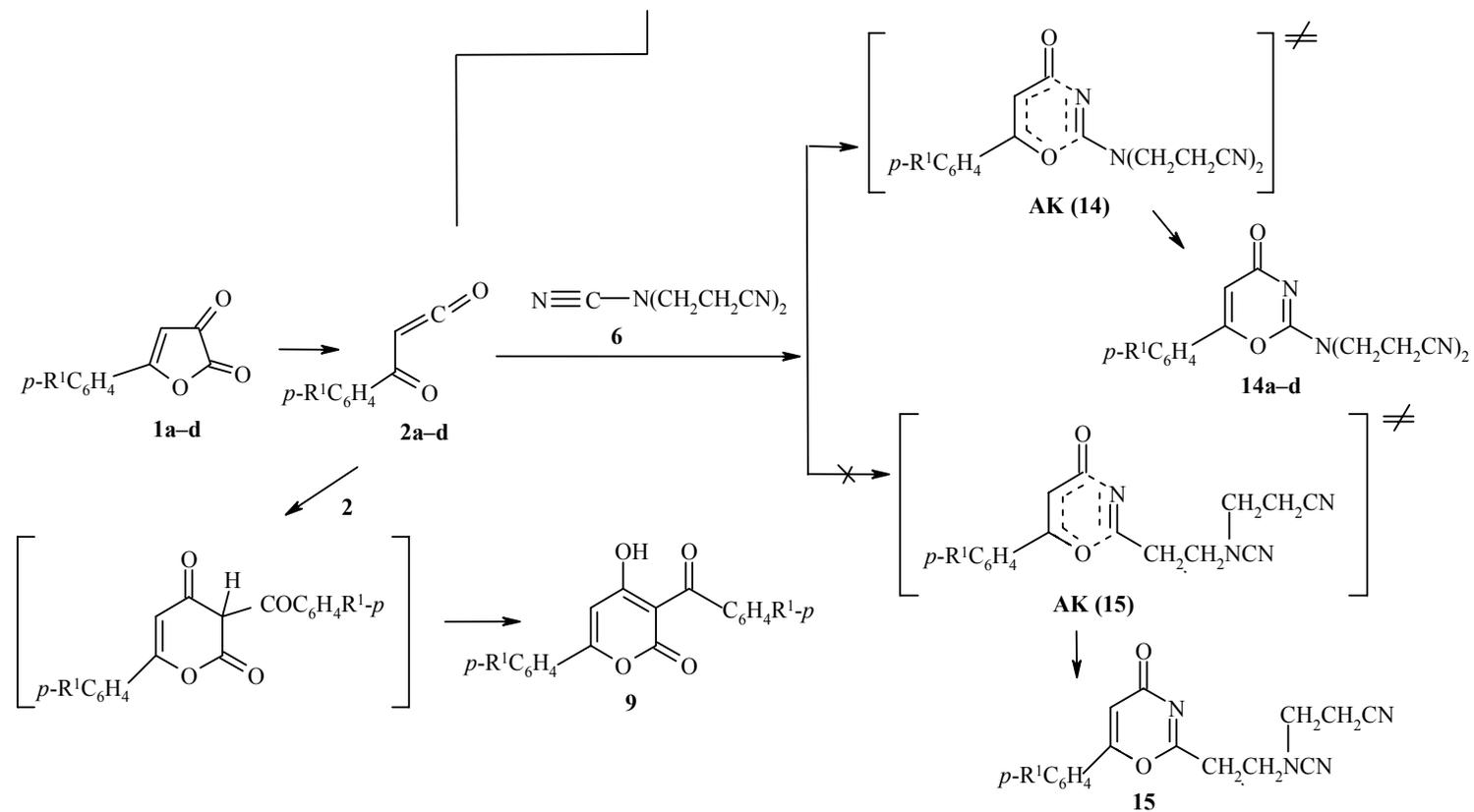
Т а б л и ц а 1

Физико-химические свойства соединений **7, 12, 14**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
7a	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	<u>64.0</u>	<u>4.3</u>	<u>12.4</u>	190–191	68
		64.1	4.5	12.5		
7b	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	<u>64.8</u>	<u>4.7</u>	<u>11.7</u>	184–185	62
		65.0	4.8	12.0		
12a	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>64.0</u>	<u>5.2</u>	<u>17.1</u>	204–205	67
		64.2	5.3	17.3		
12b	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂	<u>65.4</u>	<u>5.8</u>	<u>16.3</u>	195–197	70
		65.2	5.7	16.2		
14a	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	<u>65.3</u>	<u>4.6</u>	<u>19.1</u>	145–147	98
		65.3	4.7	19.1		
14b	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	<u>66.3</u>	<u>5.4</u>	<u>18.2</u>	179–180	85
		66.2	5.2	18.2		
14c	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₃	<u>63.2</u>	<u>4.9</u>	<u>17.5</u>	220–221	83
		63.0	4.9	17.3		
14d	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ *	<u>58.4</u>	<u>4.2</u>	<u>17.2</u>	195–196	80
		58.5	4.0	17.1		

* Найдено, %: Cl 10.9; вычислено, %: Cl 10.8.





1, 7, 12, 14 a $\text{R}^1 = \text{H}$, **b** $\text{R}^1 = \text{Me}$, **c** $\text{R}^1 = \text{MeO}$, **d** $\text{R}^1 = \text{Cl}$; **3** $\text{R}^2 = \text{SMe}$, $\text{R}^3 = \text{NHPh}$; **4** $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{SMe}$; **5** $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{NMe}_2$

AK – активированный комплекс

Спектральные характеристики соединений 7, 12, 14

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)
7a	1640, 1670, 3060	2.5 (1H, с, SCH ₃); 6.4 (1H, с, CH=C); 7.0–7.9 (10H, м, 2C ₆ H ₅); 12.7 (1H, с, NH)
7b	1650, 1675, 3090	2.4 (1H, с, CH ₃); 2.5 (1H, с, SCH ₃); 6.4 (1H, с, CH=C); 7.0–7.8 (9H, м, C ₆ H ₄ , C ₆ H ₅); 12.8 (1H, с, NH)
12a	1620–1660, 3060	3.06 (3H, с, CH ₃); 3.20 (3H, с, CH ₃); 6.5 (1H, с, CH=C); 7.35–7.95 (5H, м, C ₆ H ₅); 8.68 (1H, с, N=CH)
12b	1610–1630, 1670, 3060	2.29 (3H, с, CH ₃); 3.04 (3H, с, CH ₃); 3.18 (3H, с, CH ₃); 6.49 (1H, с, CH=C); 7.28 (2H, д, $J_o = 8.3$, H-3 аром.); 7.73 (2H, д, $J_o = 8.3$, H-2 аром.); 8.66 (1H, с, N=CH)
14a	1650–1670, 2280, 3090	2.9 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 3.8 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 6.55 (1H, с, CH=C); 7.4–7.8 (5H, м, C ₆ H ₅)
14b	1655, 2275, 3080	2.3 (3H, с, CH ₃); 2.9 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 3.8 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 6.45 (1H, с, CH=C); 7.25 (2H, д, $J_o = 8.0$, H-3 аром.); 7.70 (2H, д, $J_o = 8.0$, H-2 аром.)
14c	1630–1660, 2267, 3080	2.9 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 3.8 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 3.85 (3H, с, OCH ₃); 6.4 (1H, с, CH=C); 7.25 (2H, д, $J_o = 9.0$, H-3 аром.); 7.60 (2H, д, $J_o = 9.0$, H-2 аром.)
14d	1655–1675, 2275, 3080	2.9 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 3.8 (2H, т, $J_{\text{HH}} = 6.8$, CH ₂); 6.5 (1H, с, CH=C); 7.25 (2H, д, $J_o = 9.0$, H-3 аром.); 7.70 (2H, д, $J_o = 9.0$, H-2 аром.)

Кипячение эквимолярных количеств соединений **1** и **4** в толуоле не привело ни к ожидаемым 6-арил-2-[ди(метилтио)метиле]амино-4H-1,3-оксазин-4-онам **10**, ни к альтернативным 3,4-дигидро-2H-1,3-оксазин-4-онам **11**. Из реакционной смеси выделены лишь димеры ароилкетенов **9**, идентифицированные сравнением с заведомо известными образцами [1]. Дело в том, что 2-(цианоимино)-1,3-дитиолан, электронный аналог соединения **4**, взаимодействует с фурандионами **1** в аналогичных условиях по связи C≡N с образованием [4+2]-циклоаддуктов [7].

N-Цианоамидин **5** реагирует с кетенами **2**, генерируемыми термолизом фурандионов **1** также своей связью C≡N. Строение продуктов реакции – 6-арил-2-диметиламинометиленамино-4H-1,3-оксазин-4-онов **12a,b** – установлено методом РСА [10]. Как и в рассмотренных ранее случаях образование замещенных 3,4-дигидро-2H-1,3-оксазин-4-онов **13** не наблюдалось.

Ароилкетены **2**, генерируемые термолизом фурандионов **1**, присоединяются исключительно к связи N–C≡N N,N-бис(β-цианоэтил)цианамида **6** с образованием 6-арил-2-[N,N-бис(β-цианоэтил)амино]-4H-1,3-оксазин-4-онов **14a–d**. Иных [4+2]-циклоаддуктов (например, типа **15**) в реакционной массе обнаружено не было.

С целью объяснения результатов данного исследования и ранее полученных данных [6, 7] нами были проведены расчеты электронного строения молекул цианосоединений **3–6**, а также упомянутых выше метиленаминоацетонитрила **16** и 2-(цианоимино)-1,3-дитиолана **17** полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении MNDO-PM3 [11].

Однако распределение электронной плотности в молекулах цианосоединений, как оказалось, не позволяет объяснить их поведение в реакциях с кетенами **2**. Среди статических индексов реакционной способности цианосоединений **3–6**, **16**, **17** (полные и π-электронные заряды атомов азота и заселенности его АО) не удалось найти такие, анализ которых позволил

ния поставленной задачи нами были локализованы переходные состояния модельных реакций кетена **2a** с метиленаминоацетонитрилом **16**, приводящих, соответственно, к 6-фенил-3-цианометил-3,4-дигидро-2H-1,3-оксазин-4-ону **18** и 2-метиленаминометил-6-фенил-4H-1,3-оксазин-4-ону **19**.

Корректность локализации переходных состояний подтверждена одним отрицательным значением матрицы Гессе. Согласно расчетам, активационный барьер реакции образования оксазина **18** (56.0 кДж/моль) ниже, чем оксазина **19** (72.3 кДж/моль), что не противоречит полученным экспериментальным данным [6]. Рассчитанная энергия активации реакции образования циклоаддукта **20** ($R^2 + R^3 = -SCH_2CH_2S-$) из кетена **2a** и цианосоединения **17** (73.3 кДж/моль) оказалась не только ниже таковой для альтернативного циклоаддукта **21** ($R^2 + R^3 = -SCH_2CH_2S-$) (135.4 кДж/моль), но и ниже энергии активации реакции димеризации кетена **2a** (94.6 кДж/моль) [13], что объясняет преимущественное образование циклоаддукта, а не димера.

Рассчитанные энергии активации реакций, исследованных в настоящей работе приведены в табл. 3.

Как следует из расчетов, значения E_a всех реакций ниже значения E_a реакции димеризации кетена **2a**. Это указывает также на предпочтительность образования циклоаддуктов **7**, **10**, **12**, **14**. Причины пассивности цианосоединения **4** в реакции с соединением **2a** до конца не ясны, поскольку взаимодействие соединений **2a** и **17**, характеризующееся более высокой расчетной энергией активации приводит к образованию 1,3-оксазина.

Ранее высказывалось предположение, что взаимодействие ароилкетенов с цианосоединениями, приводящее к замещенным 4H-1,3-оксазин-4-онам, является реакцией согласованного $[4_\pi+2_\pi]$ -циклоприсоединения [6]. Реализация такого механизма требует сближения реагентов в параллельных плоскостях [14] и образования новых связей за счет π -электронных систем диена (ароилкетена) и диенофила (цианосоединения). Однако локализовать переходное состояние при таком характере сближения реагентов не удалось. Оказалось, что активированные комплексы, соответствующие переходным состояниям реакций кетена **2a** с перечисленными цианосоединениями, имеют совершенно другую геометрию. Их основные геометрические параметры (длины связей и валентные углы) приведены в табл. 4.

Как следует из расчетов активированные комплексы реакций бензоилкетена **2a** с цианосоединениями **3–6** практически планарны. Диэдрические углы имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \theta O_{(1)}-C_{(2)}-N_{(3)}-C_{(4)} &= 1.5 \pm 1.1^\circ, & \theta C_{(2)}-N_{(3)}-C_{(4)}-C_{(5)} &= 2.5 \pm 2.0^\circ, \\ \theta N_{(3)}-C_{(4)}-N_{(5)}-C_{(6)} &= 1.2 \pm 1.2^\circ, & \theta C_{(4)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(1)} &= 0.6 \pm 0.1^\circ, \\ \theta C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(1)}-C_{(2)} &= 1.4 \pm 1.0^\circ, & \theta C_{(6)}-O_{(1)}-C_{(2)}-N_{(3)} &= 0.6 \pm 0.5^\circ. \end{aligned}$$

Т а б л и ц а 3

Энтальпии образования (ΔH_f), энергии активации (E_a), длина связи (l , Å),

валентные углы (ω , град) в активированных комплексах (АК) реакций бензоилкетена с цианосоединениями 2–5

Параметр	АК (7)	АК (10)	АК (20)	АК (12)	АК (14)
ΔH_f , кДж/моль	304.4	230.9	289.0	176.9	385.6
E_a , кДж/моль	21.3	65.2	73.3	42.9	61.1
$O_{(1)} \dots C_{(2)}$	2.046	2.087	2.084	2.068	2.111
$C_{(2)}-N_{(3)}$	1.209	1.195	1.192	1.201	1.191
$N_{(3)} \dots C_{(4)}$	1.488	1.520	1.527	1.502	1.535
$C_{(4)}-C_{(5)}$	1.422	1.406	1.403	1.413	1.402
$C_{(5)}-C_{(6)}$	1.371	1.411	1.415	1.405	1.415
$C_{(6)}-O_{(1)}$	1.280	1.265	1.262	1.268	1.262
$C_{(4)}=O$	1.212	1.210	1.209	1.212	1.209
$O_{(1)} \dots C_{(2)}-N_{(3)}$	100.9	98.4	98.3	100.0	98.6
$C_{(2)}-N_{(3)} \dots C_{(4)}$	139.0	142.5	142.8	140.6	141.7
$N_{(3)} \dots C_{(4)}-C_{(5)}$	115.0	112.9	112.3	114.0	113.3
$C_{(4)}-C_{(5)}-C_{(6)}$	125.1	125.7	125.9	125.2	126.3
$C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(1)}$	123.4	123.8	123.8	123.7	123.4
$C_{(6)}-O_{(1)} \dots C_{(2)}$	117.1	116.7	116.7	116.5	116.8
$N_{(3)} \dots C_{(4)}=O$	113.2	112.4	112.4	112.8	111.3
$C_{(5)}-C_{(4)}=O$	131.9	134.8	134.4	133.3	135.4
$\Delta/O_{(1)}-C_{(2)}$	0.67	0.66	0.66	0.66	0.64
$\Delta/C_{(2)}=N_{(3)}$	1.09	1.09	1.10	1.09	1.10
$\Delta/N_{(3)}-C_{(4)}$	0.97	0.95	0.94	0.96	0.94
$\Delta/C_{(4)}-C_{(5)}$	1.03	1.05	1.05	1.04	1.05
$\Delta/C_{(5)}=C_{(6)}$	0.99	0.96	0.96	0.96	0.96
$\Delta/C_{(6)}-O_{(1)}$	1.08	1.09	1.10	1.10	1.10
$\Delta/C_{(4)}=O$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Межатомные расстояния $O_{(1)} \dots C_{(2)}$ и $N_{(3)} \dots C_{(4)}$ в активированных комплексах, равные, соответственно, 2.079 ± 0.032 и 1.512 ± 0.024 Å, свидетельствуют об асинхронности образования соответствующих связей, но в рамках согласованного процесса. Попытки отыскания цвиттер-ионного интермедиата типа **22** на поверхности потенциальной энергии реакции кетена **2a** с цианосоединениями **3–6** оказались безрезультатными.

По-видимому, на стадии образования активированных комплексов связь $N_{(3)}-C_{(4)}$ формируется опережающими темпами, тогда как на стадии их превращения в продукты реакции уже с большей скоростью образуется связь $O_{(1)}-C_{(2)}$. В образовании связи $N_{(3)}-C_{(4)}$ участвует $2p_y$ -орбиталь атома $C_{(1)}$ молекулы бензоилкетена **2a** и $2s$ -орбиталь атома азота молекулы

Т а б л и ц а 4

Полные/ π -электронные заряды атомов, полные/ π -электронные порядки связей $\Delta\rho$ в активированных комплексах (АК) реакций бензоилкетена **2a с**

цианосоединениями 3–6, 16

Параметр*	АК (7)	АК (10)	АК (20)	АК (12)	АК (14)
$qO_{(1)}$	$\frac{-0.565}{-0.672}$	$\frac{-0.517}{-0.609}$	$\frac{-0.497}{-0.595}$	$\frac{-0.541}{-0.632}$	$\frac{-0.531}{-0.601}$
$qC_{(2)}$	$\frac{+0.217}{+0.134}$	$\frac{+0.149}{+0.101}$	$\frac{+0.138}{+0.106}$	$\frac{+0.196}{+0.123}$	$\frac{+0.071}{+0.064}$
$qN_{(3)}$	$\frac{-0.020}{+0.226}$	$\frac{+0.037}{-0.185}$	$\frac{+0.057}{-0.173}$	$\frac{+0.009}{-0.199}$	$\frac{+0.074}{-0.085}$
$qC_{(4)}$	$\frac{+0.444}{+0.239}$	$\frac{+0.448}{+0.226}$	$\frac{+0.448}{+0.223}$	$\frac{+0.447}{+0.231}$	$\frac{+0.440}{+0.212}$
$qC_{(5)}$	$\frac{-0.558}{-0.403}$	$\frac{-0.586}{-0.433}$	$\frac{-0.587}{-0.436}$	$\frac{-0.582}{-0.427}$	$\frac{-0.589}{-0.432}$
$qC_{(6)}$	$\frac{+0.401}{+0.267}$	$\frac{+0.414}{+0.287}$	$\frac{+0.420}{+0.291}$	$\frac{+0.412}{+0.280}$	$\frac{+0.429}{+0.297}$
$qC_{(4)=O}$	$\frac{-0.346}{-0.455}$	$\frac{-0.346}{-0.509}$	$\frac{-0.350}{-0.509}$	$\frac{-0.355}{-0.483}$	$\frac{-0.342}{-0.506}$
$pO_{(1)...C_{(2)}}$	$\frac{0.154}{0.092}$	$\frac{0.136}{0.092}$	$\frac{0.140}{0.094}$	$\frac{0.145}{0.096}$	$\frac{0.118}{0.092}$
$pC_{(2)-N_{(3)}}$	$\frac{2.293}{0.894}$	$\frac{2.424}{0.918}$	$\frac{2.456}{0.925}$	$\frac{2.369}{0.909}$	$\frac{2.469}{0.963}$
$pN_{(3)...C_{(4)}}$	$\frac{0.774}{0.206}$	$\frac{0.701}{0.183}$	$\frac{0.687}{0.178}$	$\frac{0.741}{0.196}$	$\frac{0.676}{0.169}$
$pC_{(4)-C_{(5)}}$	$\frac{1.140}{0.451}$	$\frac{1.214}{0.522}$	$\frac{1.233}{0.537}$	$\frac{1.186}{0.496}$	$\frac{1.239}{0.542}$
$pC_{(5)-C_{(6)}}$	$\frac{1.389}{0.661}$	$\frac{1.278}{0.580}$	$\frac{1.255}{0.560}$	$\frac{1.315}{0.608}$	$\frac{1.254}{0.560}$
$pC_{(6)-O_{(1)}}$	$\frac{1.399}{0.615}$	$\frac{1.514}{0.692}$	$\frac{1.538}{0.706}$	$\frac{1.481}{0.671}$	$\frac{1.529}{0.703}$
$pC_{(4)=O}$	$\frac{1.827}{0.807}$	$\frac{1.820}{0.775}$	$\frac{1.815}{0.762}$	$\frac{1.813}{0.789}$	$\frac{1.821}{0.767}$
$\Delta pO_{(1)-C_{(2)}}$	0.15	0.13	0.14	0.14	0.12
$\Delta pC_{(2)-N_{(2)}}$	1.46	1.40	1.41	1.41	1.58
$\Delta pN_{(3)-C_{(4)}}$	0.75	0.73	0.72	0.76	0.70
$\Delta pC_{(4)-C_{(5)}}$	1.17	1.25	1.27	1.22	1.27
$\Delta pC_{(5)-C_{(6)}}$	0.79	0.73	0.71	0.75	0.71
$\Delta pC_{(6)-O_{(1)}}$	1.34	1.46	1.48	1.46	1.47
$\Delta pC_{(4)=O}$	0.99	0.97	0.97	0.98	0.99

* π -Электронные заряды атомов кислорода определены как разность между рассчитанной заселенностью его $2p_z$ -АО и 1.

цианосоединения. Это подтверждается незначительным изменением длины связи $C\equiv N$ в активированных комплексах по сравнению с изолированной молекулой соединений 3–6 (увеличение не более, чем на 1498

4%). Полный порядок связи $C_{(2)}=N_{(3)}$ в активированных комплексах составляет в среднем 86% от полного порядка связи $N\equiv C$ в молекулах цианосоединений. Участие в образовании связи $N_{(3)}-C_{(4)}$ $2p_z$ - или $2p_y$ -орбитали атома азота должно было бы привести к большему увеличению длины и уменьшению порядка связи $C=N$ в цианофрагменте активированных комплексов. Связь $O_{(1)}-C_{(2)}$ образуется за счет перекрывания орбитали, на которой находится одна из неподеленных электронных пар атома кислорода и $2p_y$ -орбитали атома углерода, о чем свидетельствует значение валентного угла $C_{(6)}-O_{(1)}\dots C_{(2)}$ в активированных комплексах, равное $116.8\pm 0.3^\circ$. Изменение геометрии фрагмента диенофила по сравнению с изолированной молекулой незначительно. Так, длина связи $C_{(1)}-C_{(2)}$ в молекуле **2a** [связь $C_{(4)}-C_{(5)}$ в активированном комплексе] увеличивается на $6.5\pm 0.5\%$, связь $C_{(2)}-C_{(3)}$ становится короче на $4.5\pm 1.5\%$, от 3 до 5% увеличиваются длины связей $C=O$. Наибольшее изменение претерпевает валентный угол $C_{(2)}=C_{(1)}=O$: он уменьшается со 179.1 до $133.7\pm 1.8^\circ$, валентные углы $C_{(1)}=C_{(2)}-C_{(3)}$ и $C_{(2)}-C_{(3)}=O$ увеличиваются незначительно, не более, чем на 2.6° . О степени образования связей в активированных комплексах можно судить по значениям Δl – отношению длины связи в циклоаддукте к аналогичной длине связи (межатомному расстоянию) в активированном комплексе (табл. 3). Как показывают расчеты, межатомное расстояние $O_{(1)}\dots C_{(2)}$ в активированных комплексах составляет 64–67% от длины аналогичных связей в циклоаддукте, а $N_{(3)}\dots C_{(4)}$ – 94–97%. Длины остальных связей также не претерпевают существенных изменений, что следует из сравнения значений Δl . Параллельно с Δl нами рассчитаны Δp – отношение порядка связи в активированном комплексе к порядку аналогичной связи в циклоаддукте (табл. 4). Анализ этих значений, а также значений зарядов атомов показывает, что распределение электронной плотности в активированных комплексах существенно отличается от такового в циклоаддуктах. Так, например, Δp связи $O_{(1)}-C_{(2)}$ составляет в среднем 14%, а Δp связи $N_{(3)}-C_{(4)}$ – 73%.

На стадии образования активированных комплексов происходит перенос от 0.450 элементарного заряда от молекулы цианосоединения к молекуле кетена **2a** в активированном комплексе **АК (14)** до 0.503 элементарного заряда в активированном комплексе **АК (7)**. Как показали расчеты, большую часть заряда (в среднем -0.203 а. е.) принимает кетенный атом кислорода и меньшую – кетонный (-0.174 а. е.). Заряд атома $C_{(2)}$ увеличивается незначительно (-0.092 а. е.), *sp*-гибридизованный атом азота во всех активированных комплексах, за исключением **АК (6)**, становится электронодефицитным.

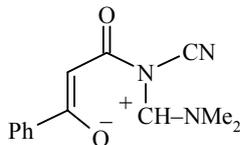
По данным расчетов, энергия активации реакции образования окса-зина **7** оказалась на 63.1 кДж/моль ниже, чем гипотетического оксазина **8**.

Согласно расчетам, образование оксазинов **8** и **11** в случае реализации соответствующих процессов также может протекать согласованно. Однако

энергия активации реакции **2a** + **3** → **7a** на 63.1 кДж/моль ниже, чем реакции **2a** + **3** → **8a**, и оксазин **8a** не образуется. Разность в энергиях активации реакций образования оксазинов **14a** и **15a** составляет 15.8 кДж/моль.

Согласно расчетам, образование оксазина **13a** из кетена **2a** и циано-

амидина **5** должно протекать ступенчато через цвиттер-ион **23**.



23

Но энергетический профиль этой реакции лежит выше по шкале ΔH_f , чем профиль согласованного процесса образования оксазина **12**, и оксазин **13** не образуется. Таким образом, квантово-химическое моделирование реакций бензоилкетена **2a** с цианосоединениями **3**, **5**, **6**, **16** дает качественное совпадение с экспериментом, а реакции фурандионов **1** с цианосоединениями **4** и **17** заслуживают более глубокого изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Tesla BS-487 (80 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol в системе бензол-эфир, 3:2, проявление парами иода.

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью пакета программ МОРАС 7.0 [15] на ПЭВМ Pentium 200-ММХ. Переходные состояния локализованы с помощью процедуры TS и уточнены с помощью процедуры NLLSQ.

6-Арил-2-[(метилтио)(фениламино)метил]амино-4Н-1,3-оксазин-4-оны 7a,b. Смесь 0.01 моль фурандиона **1** и 0.01 моль S-метил-N'-фенил-N-цианоизоциотимочевины **3** в 15–20 мл безводного толуола кипятят 30 мин. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из толуола.

Взаимодействие 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионов с N-циано[ди(метилтио)]имидокарбонатом. Смесь 0.01 моль фурандиона **1** и 0.01 моль цианосоединения **4** в 20–25 мл толуола кипятят 30 мин. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры отфильтровывают пиранон **9**. Фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают из гексана и выделяют исходное цианосоединение **4**.

6-Арил-2-диметиламинометиленамино-4Н-1,3-оксазин-4-оны 12a,b получают аналогично соединениям **7a,b** из фурандионов **1** и N',N'-диметил-N-цианоформамидина (**5**).

6-Арил-2-[N,N-бис(β-цианоэтил)амино]-4Н-1,3-оксазин-4-оны 14a-d. К раствору 0.01 моль фурандиона **1** в 20–25 мл безводного диоксана прибавляют 0.01 моль N,N-бис-(β-цианоэтил)цианамиды **6** и кипятят 1 ч. Осадок, выпавший после охлаждения реакционной массы до комнатной температуры, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, Ю. А. Налимова, А. П. Козлов, И. А. Русаков, *ЖОрХ*, **14**, 2436 (1978).
2. Yu. S. Andreichikov, G. Kollenz, C. P. Kappe, R. Lueng-Toung, C. Wentrup, *Acta Chem.*

- Scand.*, **46**, 683 (1992).
3. Ю. С. Андрейчиков, В. О. Козьминых, Ю. В. Ионов, Р. Ф. Сараева, *ХГС*, 271 (1978).
 4. Ю. С. Андрейчиков, Ю. В. Ионов, *ЖОрХ*, **18**, 2430 (1982).
 5. Л. Н. Карпова, Н. В. Колотова, С. Н. Шуров, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **28**, 779 (1992).
 6. Ю. С. Андрейчиков, Д. Д. Некрасов, М. А. Руденко, А. Ю. Коновалов, *ХГС*, 740 (1987).
 7. Ю. С. Андрейчиков, Д. Д. Некрасов, *ЖОрХ*, **20**, 1755 (1984).
 8. Ю. С. Андрейчиков, Д. Д. Некрасов, *ХГС*, 166 (1985).
 9. Д. Д. Некрасов, *ХГС*, 291 (2001).
 10. З. Г. Алиев, Д. Д. Некрасов, Л. О. Атовмян, *Журн. структур. химии*, **41**, 1293 (2000).
 11. J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 202 (1989).
 12. T. Saitoh, T. Oyama, K. Sakurai, Y. Niimura, M. Hinata, Y. Horiguchi, J. Toda, T. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 956 (1996).
 13. С. Н. Шуров, в кн. *Перспективы развития естественных наук в высшей школе*, Пермь, 2001, **1**, 50.
 14. Р. Вудворд, Р. Хоффман, *Сохранение орбитальной симметрии*, Мир, Москва, 1971, с. 30.
 15. J. J. P. Stewart, МОРАС 7.0 – Frank J. Seiler Res. Lab. U. S. Air Force Laboratory – QCMP 175.

Пермский государственный университет,
Пермь 614990, Россия
e-mail: cheminst@pm.ru

Поступило в редакцию 07.05.2003
После переработки 10.12.2004