

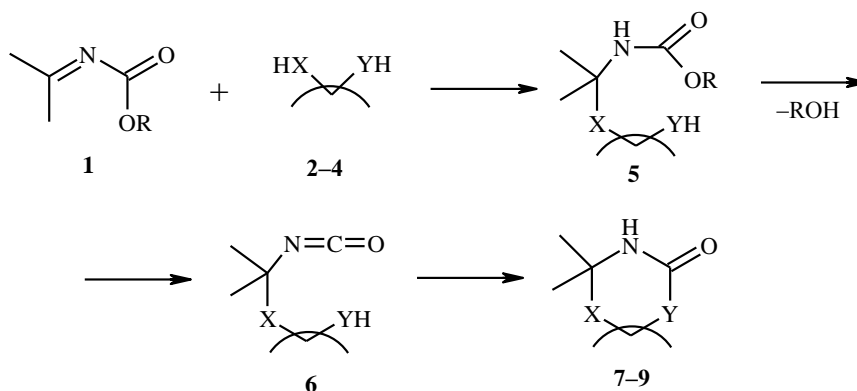
М. В. Вовк, В. И. Дорохов, Л. И. Самарай

**N-(1-АРИЛ-2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛИДЕН)-4-НИТРОФЕНИЛУРЕТАНЫ –  
НОВЫЕ 1,3-ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ РЕАКЦИЙ,  
ПРИВОДЯЩИХ К 6- И 7-ЧЛЕННЫМ ГЕТЕРОЦИКЛАМ**

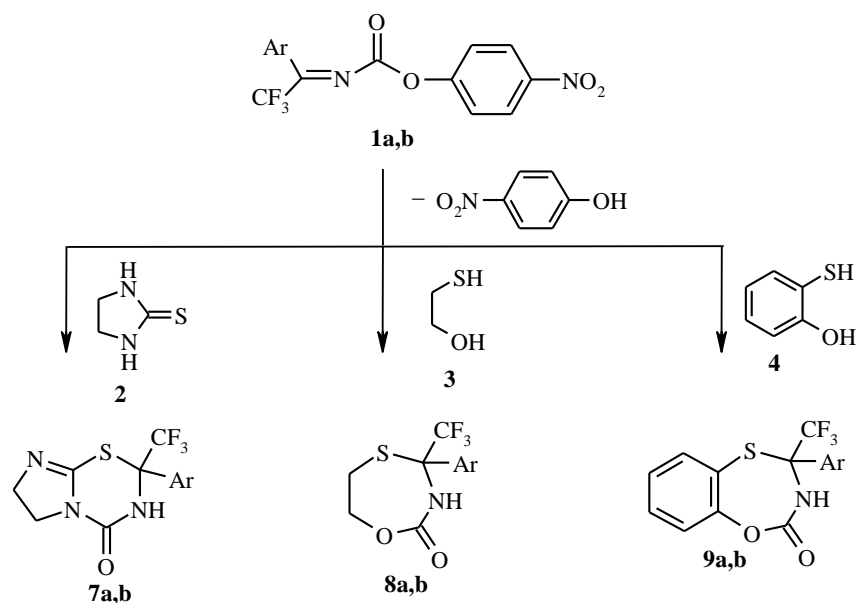
Предложен подход к синтезу N,O,S-содержащих 6- и 7-членных гетероциклов, основанный на применении N-(1-арил-2,2,2-трифторэтилиден)-4-нитрофенилуретанов в качестве электрофильных компонентов в гетероциклизациях с бифункциональными нуклеофильными реагентами.

**Ключевые слова:** N-алкилиденуретаны, бифункциональные нуклеофилы, 5-оксоимидазо[2,3-*b*]-1,3,5-тиадиазины, 2-оксо-1,5,3-оксагепизепины, 2-оксо-1,5,3-бензоксагепизепины.

N-Алкилиденуретаны находят применение как 1,2- или 1,4-компоненты в реакциях циклоприсоединения с электронообогатненными реагентами [1].



Нами значительно расширены синтетические возможности N-алкилиденуретанов путем их использования как 1,3-электрофильных составляющих в гетероциклизациях с бифункциональными нуклеофильными субстратами. Суть предложенного подхода заключается в присоединении к N-алкилиденуретанам (1) бифункциональных нуклеофилов 2-4, которое приводит к образованию ациклических продуктов 5, с последующим генерированием в условиях реакции изоцианатов типа 6 и их внутримолекулярной циклизацией в гетеросистемы 7-9.



1, 7–9 a Ar = Ph, b Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Выраженная электрофильность азометиновой группы уретанов **1** содействует региоселективному протеканию реакции за счет образования уретанов **5**, чего не всегда удается достичь в циклизациях с участием 1-хлоралкилизотиоцианатов [2]. Необходимым условием гетероциклизации является способность уретанов **5** к генерированию синтонов **6**, что, в первую очередь, зависит от природы заместителя R. Установлено, что такому требованию удовлетворяют N-алкилиден-O-4-нитрофенилуретаны **1**, так как соответствующие им уретаны **5** в мягких условиях (бензол, 80 °C) склонны к легкому элиминированию 4-нитрофенола с образованием изоцианатов **6**, которые регистрируются методом ИК спектроскопии. Такого свойства лишены N-алкилиден-O-алкилуретаны **1** (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), и по этой причине они не могут быть применены как компоненты циклизаций, поскольку соответствующие уретаны **5** не подвергаются дальнейшим превращениям ни при 80 °C, ни при более высокой (110–140 °C) температуре.

Рассмотренный выше подход к синтезу гетеросистем **7–9** проиллюстрирован примерами циклоконденсаций N-(1-арил-2,2,2-трифторэтилиден)-4-нитрофенилуретанов **1a,b** с бифункциональными нуклеофилами – 2-имидазолинтеноном **2**, 2-меркаптоэтанолом **3** и 2-меркаптофенолом **4**. Показано, что при нагревании реагентов в бензоле с высокими выходами получают целевые продукты – производные 3-арил-3-трифторметил-6,7-дигидро-5-оксоимидазо[2,3-*b*]-1,3,5-тиадиазинов **7a,b** [3], 4-арил-4-трифторметил-2-оксо-1,5,3-оксатиазепинов **8a,b** и 4-арил-4-трифторметил-2-оксо-1,5,3-бензоксатиазепинов **9a,b**.

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	Выход, %
		C	H	S		
<b>7a</b>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>47.98</u> 47.84	<u>3.11</u> 3.35	<u>10.74</u> 10.64	146–147 (гексан–бензол, 2:1)	69
<b>7b</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>50.01</u> 49.52	<u>3.91</u> 3.84	<u>10.50</u> 10.17	179–180 (гексан–бензол, 1:8)	78
<b>8a</b>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>47.39</u> 47.65	<u>3.78</u> 3.63	<u>11.27</u> 11.56	56–57 (гексан–диэтиловый эфир, 2:1)	64
<b>8b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>49.30</u> 49.47	<u>4.45</u> 4.15	<u>11.12</u> 11.01	69–70 (гексан–диэтиловый эфир, 2:1)	70
<b>9a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>55.69</u> 55.38	<u>3.34</u> 3.10	<u>9.57</u> 9.85	88–89 (гексан–бензол, 8:1)	57
<b>9b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>56.68</u> 56.63	<u>3.30</u> 3.56	<u>9.56</u> 9.45	77–78 (гексан–бензол, 5:1)	68

Соединения **7a,b–9a,b** (табл. 1) – бесцветные кристаллические вещества, индивидуальность которых доказана методом ТСХ, состав – результатами элементного анализа, строение – данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F спектров (табл. 2). ИК спектры веществ **7a,b** характеризуются полосами поглощения карбонильных групп уреидного фрагмента в области 1660–1680 см<sup>-1</sup>, а веществ **8a,b, 9a,b** – уретанового фрагмента в области 1740–1770 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H всех соединений наряду с сигналами метильных, метиленовых и ароматических протонов содержатся уширенные

## Спектральные характеристики соединений 7–9

Соединение	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>		Спектры ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д.	Спектры ЯМР <sup>19</sup> F, δ, м. д.
	C=O	N–H		
<b>7a</b>	1665	3240	3.80–3.98 (4H, м, CH <sub>2</sub> ); 7.37–7.41 (5H, м, H <sub>аром.</sub> ); 9.84 (1H, уш. с, NH)	76.2
<b>7b</b>	1660	3220	2.29 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.78–3.95 (4H, м, CH <sub>2</sub> ); 7.15–7.54 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 9.67 (1H, уш. с, NH)	76.2
<b>8a</b>	1750	3250 3400	2.72–2.87 (2H, м, CH <sub>2</sub> S); 4.22–4.38 (2H, м, CH <sub>2</sub> O); 7.42–7.61 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8.15 (1H, уш. с, NH)	74.5
<b>8b</b>	1745	3250 3400	2.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.95–3.17 (2H, м, CH <sub>2</sub> S); 4.15–4.35 (2H, м, CH <sub>2</sub> O); 7.18–7.47 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.00 (1H, уш. с, NH)	75.7
<b>9a</b>	1750	3290 3380	7.12–7.50 (9H, м, H <sub>аром.</sub> ); 7.80 (1H, уш. с, NH)	74.1
<b>9b</b>	1765	3190 3360	2.28 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.16–7.41 (8H, м, H <sub>аром.</sub> ); 8.21 (1H, уш. с, NH)	74.7

синглеты N–H протонов при 7.80–8.50 м. д. Наличие в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  как реакционных смесей, так и конечных продуктов одних и тех же сигналов свидетельствует о региоселективности процесса циклизации. Область расположения сигналов 74–77 м. д. указывает на то, что группы  $\text{CF}_3$  находятся у  $sp^3$ -гибридизированного углеродного атома фрагмента S–C–N, и подтверждает циклическую структуру полученных соединений [4].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  измерены на спектрометре Varian-Gemini (200 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  получены на приборе Bruker WP-200 (188 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт  $\text{CCl}_3\text{F}$ . ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254.

**N-(1-Арил-2,2,2-трифторэтилиден)-4-нитрофенилуретаны (1a,b).** К раствору 0.01 моль соответствующего 1-арил-1-хлор-2,2,2-трифторэтилоцианата [5] в 45 мл бензола прибавляют 1.39 г (0.01 моль) 4-нитрофенола, 1.01 г (0.01 моль) триэтиламина и перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Отфильтровывают осадок солянокислого триэтиламина, фильтрат кипятят 1 ч, растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из смеси гексан–бензол, 1:3.

**Соединение 1a.** Выход 85%. Т. пл. 73–74 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1790 (C=O), 1720 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.96–8.09 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.49–7.60 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: 69.23 с. Найдено, %: C 53.16; H 2.59; N 8.34.  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 53.27; H 2.68; N 8.28.

**Соединение 1b.** Выход 86%. Т. пл. 97–98 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1800 (C=O), 1725 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.41–8.03 (8H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2.29 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: 70.08 с. Найдено, %: C 54.12; H 3.25; N 8.17.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 54.55; H 3.15; N 7.95.

**3-Арил-3-трифторметил-3,4,7,8-тетрагидро-5H-имидазо[2,3-b]-1,3,5-гиадазин-5-оны (7a,b), 4-арил-4-трифторметил-3,4-дигидро-2H-1,5,3-(бензо)оксатиазепин-2-оны (8a,b, 9a,b).** К смеси 0.005 моль N-алкилиденуретана **1a,b** и 0.005 моль нуклеофильного реагента **2–4** в 50 мл бензола прибавляют 4–5 капель триэтиламина и нагревают при температуре кипения 3 ч. После упаривания растворителя остаток промывают 50 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сушат и очищают кристаллизацией.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. С. Драч, В. С. Броварец, О. Б. Смолий, в кн. *Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов*, Наукова думка, Киев, 1992, с. 33.
2. М. В. Вовк, В. И. Дорохов, Л. И. Самарай, *ЖОрХ*, **25**, 2390 (1989).
3. М. В. Вовк, Ю. И. Давидюк, Л. И. Самарай, *Укр. хим. журн.*, **58**, 54 (1992).
4. М. В. Вовк, В. И. Дорохов, Л. И. Самарай, *ЖОрХ*, **25**, 2394 (1989).
5. В. Н. Фетюхин, А. С. Корецкий, В. И. Горбатенко, *ЖОрХ*, **13**, 271 (1977).

*Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094  
e-mail: hetfos@ukrpack.net  
e-mail: mvovk@i.com.ua*

*Поступило в редакцию 26.06.2001*