

А. Н. Лычиков, О. Е. Насакин, П. М. Лукин,
А. Б. Золотой, А. И. Прохоров

СИНТЕЗ

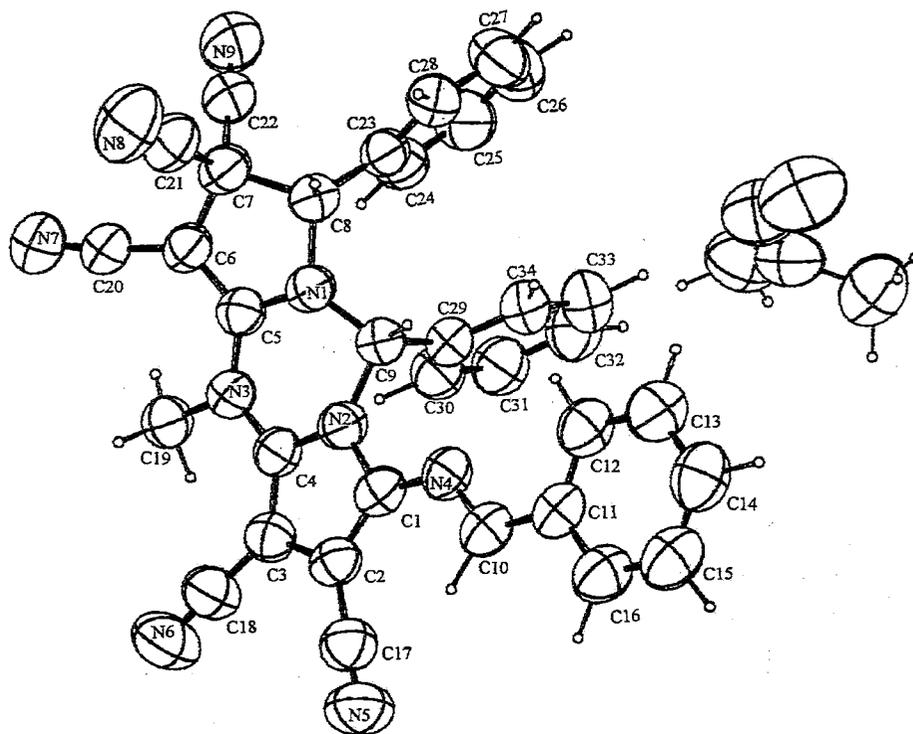
2,12-ДИАРИЛ-4-(АРИЛМЕТИЛЕНАМИНО)-8-МЕТИЛ-5,6,10,11,11- ПЕНТАЦИАНО-1,3,8-ТРИАЗАТРИЦИКЛО[7,3,0,0^{3,7}]- ДОДЕКАН-4,6,9-ТРИЕНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 2,5-ДИАРИЛ-3,3,4,4-ТЕТРАЦИАНОПИРРОЛИДИНОВ С ДИАЗОМЕТАНОМ

При метилировании 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопирролидинов диазометаном в среде диоксана синтезированы 2,12-диарил-4-(арилметиленамино)-8-метил-5,6,10,11,11-пентациано-1,3,8-триазатрицикло[7,3,0,0^{3,7}]додекан-4,6,9-триены VIIa—в. Их строение доказано рентгеноструктурным исследованием монокристалла соединения VIIa.

Как было показано ранее, реакции 3,3,4,4-тетрацианопирролидинов I со спиртами и аминами протекают через первоначальное раскрытие пирролидинового цикла [1—3]. Также известно, что N-ацилированные аналоги соединений I к такому раскрытию устойчивы [4]. В то же время интересно было представить свойства N-алкилированного 3,3,4,4-тетрацианопирролидина, так как известно свойство легкого раскрытия цикла аддуктов тетрацианоэтилена с виниловыми эфирами в полярных растворителях [5—7]. Однако при попытке метилирования диазометаном 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопирролидинов I по азоту гетероцикла в таком апротонном растворителе, как 1,4-диоксан, было найдено новое направление взаимодействия соединений I. Реакция протекает с небольшим экзотермическим эффектом. Из реакционной смеси выделены 2,12-диарил-4-(арилметиленамино)-8-метил-5,6,10,11,11-пентациано-1,3,8-триазатрицикло[7,3,0,0^{3,7}]додекан-4,6,9-триены VIIa—в, строение которых установлено рентгеноструктурным исследованием монокристалла соединения VIIa (рисунок).

Основным фактором, приводящим к образованию такого сложного соединения как VII, является, по-видимому, первоначальное метилирование по атому азота в линейной форме II, образованию которой способствует диазометан. Метилирование кетенимного фрагмента делает процесс рециклизации пирролидина необратимым, в связи с чем появляется потенциальная возможность участия C=N связи альдимины метилированной формы III в дальнейших превращениях. Эта возможность реализуется присоединением второй молекулы линейной формы II. Цепь последующих циклизаций, включающая формирование пирролинового, 1,3,5-триазинового и пиррольного циклов приводит к трициклу V. По-видимому, реакция протекает таким образом, что каждая последующая стадия предопределяется предыдущей. Далее в трицикле V происходит миграция заместителя к иминному атому азота, вероятно, по типу кляйзеновской перегруппировки с последующей стабилизацией в соединении VII посредством элиминирования молекулы альдимины, подобно тому, как было показано при взаимодействии пирролидинов I со спиртами и аминами [1—3].

Строение соединений VIIb, в установлено при сопоставлении их ИК спектров с ИК спектром соединения VIIa, а также по данным элементного анализа.



Молекулярная структура соединения VIIa (длины связей, Å): N(1)—C(1) 1,377(5), N(1)—C(4) 1,347(4), N(1)—C(9) 1,476(6), N(2)—C(5) 1,343(6), N(2)—C(8) 1,463(5), N(2)—C(9) 1,454(5), N(3)—C(4) 1,374(4), N(3)—C(5) 1,372(5), N(3)—C(19) 1,460(5), N(4)—C(1) 1,374(6), N(4)—C(10) 1,256(5), N(5)—C(17) 1,141(7), N(6)—C(18) 1,146(7), N(7)—C(20) 1,154(7), N(8)—C(21) 1,124(6), N(9)—C(22) 1,138(7), C(1)—C(2) 1,380(7), C(2)—C(3) 1,424(7), C(2)—C(17) 1,406(6), C(3)—C(4) 1,380(6), C(3)—C(18) 1,397(7), C(5)—C(6) 1,356(6), C(6)—C(7) 1,520(6), C(6)—C(20) 1,386(7), C(7)—C(8) 1,579(7), C(7)—C(21) 1,470(6), C(7)—C(22) 1,467(7), C(8)—C(23) 1,496(7), C(8)—H(8) 0,98(1), C(9)—C(29) 1,508(6), C(9)—H(9) 0,97(1), C(10)—C(11) 1,439(7), C(10)—H(10) 0,87(1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках типа Silufol UV-254, проявитель — УФ облучение, пары иода. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Рентгеноструктурное исследование выполнено на дифрактометре РЭД-4 (CuK α -излучение, μ (CuK α) = 5,8 мм⁻¹).

2,12-Диарил-4-(арилметиленамино)-8-метил-5,6,10,11,11-пентапиано-1,3,8-триазатрицикло[7,3,0,0³⁷]-додекан-4,6,9-триены (VIIa—в). Через суспензию 10 ммоль 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрациано-пирролидина I в 30 мл 1,4-диоксана при перемешивании и охлаждении водой пропускают диазометан до полного растворения исходного пирролидина I и отсутствия его в реакционной массе. После этого разбавляют полученный раствор насыщенным водным раствором хлорида натрия. Отделяют выделившуюся при разбавлении темную маслообразную массу, которая закристаллизовывается при растирании в 2-пропанол. Полученный осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2 и перекристаллизовывают (табл. 1). Масс-спектр соединения VIIa, *m/z* (относительная интенсивность, %): 555(1), 528(43), 425(6), 352(4), 324(56), 310(11), 281(23), 255(6), 222(76), 104(100), 77(39) (приведены пик молекулярного иона и 10 наиболее интенсивных пиков осколочных ионов).

Рентгеноструктурное исследование трицикла VIIa. Основные кристаллографические данные: моноклинные, C₃₄H₂₁N₉ · C₃H₇NO, $d_{\text{выч}} = 1,27$ г/см³; $a = 14,940(3)$, $b = 27,057(5)$, $c = 9,010(2)$ Å; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 116,64(2)^\circ$, $V = 3255,5$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа P 2₁/b. Интенсивности 2670 отражений с $I > 3\sigma(I)$ измерены в диапазоне углов $2\Theta < 109,5^\circ$. Структура молекулы расшифрована прямым методом наименьших квадратов в полноматричном приближении с учетом анизотропии неводородных атомов и изотропии атомов H до $R_f = 0,059$ (программа SHELX 86 и SHELX 76). Рисунок молекулы получен по программе ELLIDS [8].

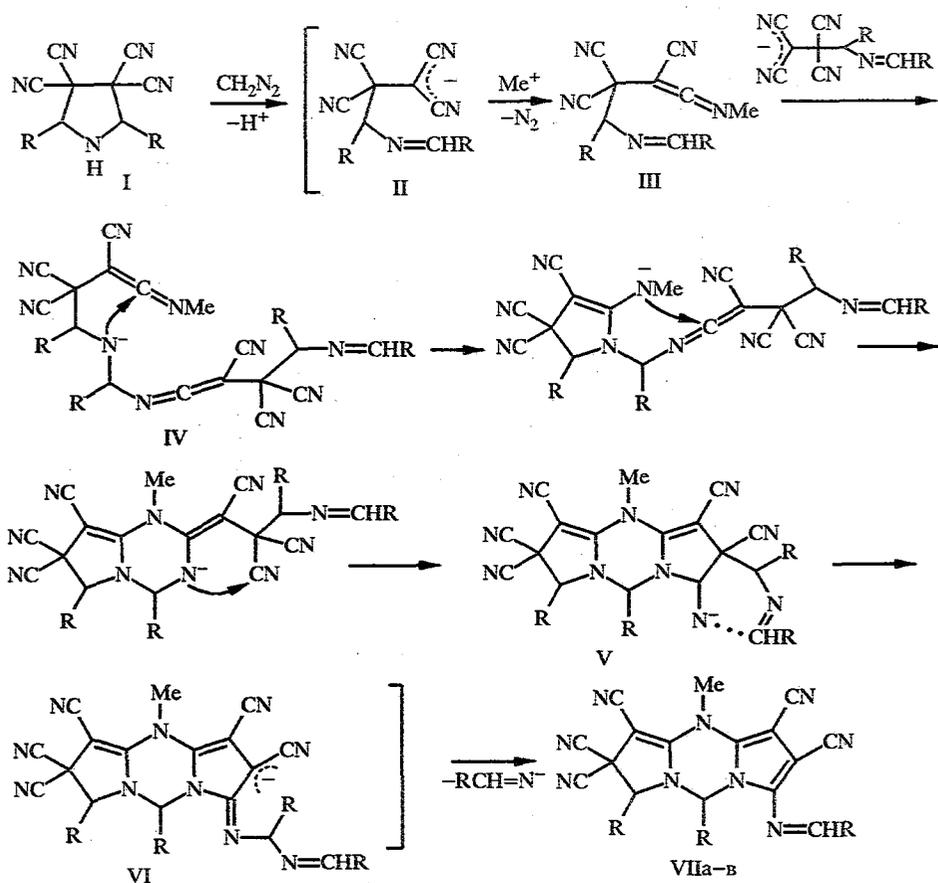


Таблица 1

Характеристика соединений VIIa—в

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
		С	Н	Н	С	Н	Н
VIIa	$\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{N}_9$	73,61	3,81	22,73	73,50	3,81	22,69
VIIб	$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_9$	74,45	4,32	21,11	74,36	4,55	21,09
VIIв	$\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_9$	62,11	2,66	14,23	61,97	2,75	19,13

$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	R	ИК спектр, cm^{-1}			Выход, %
		$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	
283...285 (разл.)	H	2235, 2225, 2205	1610	1590	54
Разл. > 370	4- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	2235, 2225, 2205	1610	1590	17
180...181 (разл.)	3- ClC_6H_4	2235, 2210	1610	1585	15

Координаты атомов в молекуле соединения VIIa

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
N(1)	0,1624(2)	0,0612(1)	0,4387(3)	N(2)	0,2814(2)	0,1157(1)	0,6090(3)
N(3)	0,2098(2)	0,1565(1)	0,4512(3)	N(4)	0,1000(2)	-0,0345(1)	0,4069(3)
N(5)	-0,1138(3)	-0,0373(2)	0,1289(4)	N(6)	-0,0074(3)	0,1392(2)	0,1552(4)
N(7)	0,2834(3)	0,2877(2)	0,7166(4)	N(8)	0,2509(3)	0,1699(2)	1,0455(4)
N(9)	0,5331(3)	0,2532(2)	0,8604(4)	C(1)	0,0943(3)	0,0134(2)	0,3713(4)
C(2)	0,0363(3)	0,0285(2)	0,2805(4)	C(3)	0,0715(3)	0,0867(2)	0,2963(4)
C(4)	0,1495(3)	0,1051(1)	0,3940(4)	C(5)	0,2646(3)	0,1592(2)	0,5758(4)
C(6)	0,3038(3)	0,2004(2)	0,6774(4)	C(7)	0,3500(3)	0,1812(2)	0,8011(4)
C(8)	0,3414(3)	0,1241(2)	0,7435(4)	C(9)	0,2523(3)	0,0663(2)	0,5188(4)
C(10)	0,0444(3)	-0,0804(2)	0,3491(4)	C(11)	0,0516(3)	-0,1306(2)	0,3809(4)
C(12)	0,1200(3)	-0,1310(2)	0,4820(4)	C(13)	0,1283(3)	-0,1785(2)	0,5084(4)
C(14)	0,0692(4)	-0,2260(2)	0,4398(5)	C(15)	0,0011(4)	-0,2266(2)	0,3400(5)
C(16)	-0,0082(3)	-0,1796(2)	0,3133(4)	C(17)	-0,0460(3)	-0,0074(2)	0,1951(4)
C(18)	0,0291(3)	0,1167(2)	0,2207(4)	C(19)	0,2917(3)	0,2480(2)	0,6934(4)
C(20)	0,2917(3)	0,2480(2)	0,6934(4)	C(21)	0,2938(3)	0,1742(2)	0,9399(4)
C(22)	0,4539(3)	0,2210(2)	0,8329(4)	C(23)	0,4403(3)	0,1241(2)	0,7174(4)
C(24)	0,5043(3)	0,1563(2)	0,6084(4)	C(25)	0,5950(3)	0,1556(2)	0,5890(4)
C(26)	0,6223(3)	0,1236(2)	0,6744(5)	C(27)	0,5597(3)	0,0918(2)	0,7829(5)
C(28)	0,4678(3)	0,0922(2)	0,8050(4)	C(29)	0,3316(3)	0,0681(2)	0,4124(4)
C(30)	0,3633(3)	0,1053(2)	0,2952(4)	C(31)	0,4404(3)	0,1090(2)	0,2077(4)
C(32)	0,4843(3)	0,0750(2)	0,2312(5)	C(33)	0,4528(3)	0,0375(2)	0,3429(5)
C(34)	0,3756(3)	0,0335(2)	0,4347(4)				

Работа выполнена при финансовой поддержке НТП «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-22).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х., Тафеенко В. А., Шарбатян П. А. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1502.
2. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Тафеенко В. А., Булай А. Х., Медведев С. В. // ХГС. — 1992. — № 10. — С. 1325.
3. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Тафеенко В. А. // ХГС. — 1992. — № 11. — С. 1472.
4. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 353.
5. Williams J. K., Wiley D. M., McKusik B. C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 2210.
6. Huisgen R., Schug R., Steiner G. // Angew. Chem. — 1974. — Jg. 84. — S. 47.
7. Karle I., Flippen J., Huisgen R., Schug R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — Vol. 97. — P. 5285.
8. Чехлов А. Н. // Кристаллография. — 1981. — Т. 26. — С. 596.