

хроматограммах и в спектрах ПМР, не удается ввиду их склонности к быстрой самопроизвольной изомеризации в соответствующие ментиловые эфиры фенилхлорпировиноградной кислоты $AgCHClCOOR$.

Z-2-Хлор-2-карбоментокси-3-(4-нитрофенил)оксираны (IIa и IIб). К раствору 7,48 ммоль (-) или (+)-ментилдихлорацетатов Ia или Ib и 7,48 ммоль *n*-нитробензальдегида в 25 мл тетрагидрофурана добавляют при перемешивании 7,48 ммоль порошкообразного *трет*-бутилата калия, поддерживая температуру $-78^{\circ}C$. После перемешивания в течение 3 ч при этой температуре реакционной смеси дают разогреться до комнатной температуры (5 ч), после чего перемешивание продолжают еще 12 ч. Растворитель удаляют в вакууме, к остатку добавляют 30 мл CH_2Cl_2 , насыщенный водный раствор хлорида натрия и нейтрализуют соляной кислотой. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют (3×30 мл) CH_2Cl_2 , промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом магния и испаряют растворитель. Выход смеси четырех диастереомеров 97%. При стоянии смеси закристаллизовываются. Перекристаллизация их из гексана дает Z-изомеры IIa и IIб. $T_{пл}$ 126...128,5 $^{\circ}C$; для изомера IIa $[\alpha]_D^{21.2} -112,1^{\circ}$ (с 1,61, $CHCl_3$), для изомера IIб — та же величина с обратным знаком. Данные элементного анализа и спектроскопии ПМР соответствуют подтвержденным рентгеноструктурным исследованием структурам.

Работа поддержана Японским обществом содействия науке (JSPS), грант RC 39626110, и Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), грант 96-03-33404.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А. // Изв. АН. Сер. хим. — 1992. — № 9. — С. 2159.
2. Мамедов В. А., Крохина Л. В., Ильясов А. В. // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1105.
3. Ohkata K., Kimura J., Shinohara Y., Takagi R., Hiroga Y. // Chem. Commun. — 1996. — N 21. — P. 2411.

В. А. Мамедов, С. Цубой, А. Т. Губайдуллин,
И. А. Литвинов, Я. А. Левин

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра
РАН, Казань 420088, Россия

Поступило в редакцию 17.03.98

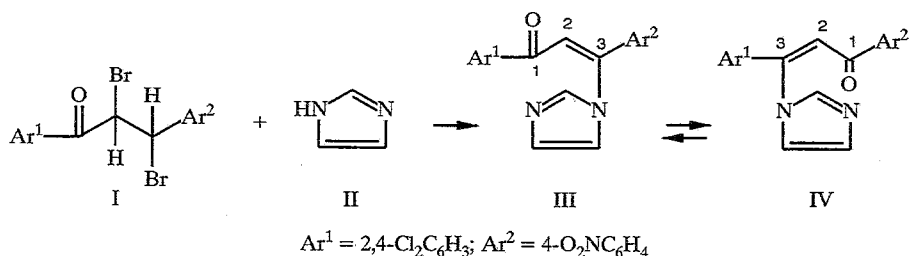
Department of Environmental Chemistry and
Materials, Okayama University, Tsushima, Okayama
700, Japan

РЕАКЦИЯ 1,3-ПЕРЕЕНАМИНИРОВАНИЯ В ЕНАМИНАХ β -ДИКЕТОНОВ С ИМИДАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ В КАЧЕСТВЕ АМИННОЙ КОМПОНЕНТЫ (ЕНАМИН-ЕНАМИННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА)

Конденсацией халкондибромидов с избытком 1,2,4-триазола в ДМСО при 110...130 $^{\circ}C$ в течение 3,5...4 ч получены 1,3-диарил(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)пропен-2-оны-1, являющиеся енаминами β -дикетонов с 1,2,4-триазольным циклом в качестве аминной компоненты [1, 2]. Мы показали на примере реакции 2,3-дибром-1-(2,4-дихлорфенил)-3-(4-нитрофенил)-пропанона-1 (I) с 1,2,4-триазолом, что более предпочтительным является низкотемпературный вариант этой конденсации — выдерживание смеси реагентов при $-20...+20^{\circ}C$ в течение 24...240 ч, позволяющее свести к минимуму образование побочных продуктов.

При конденсации дибромида I с имидазолом (II), которая протекает быстрее, чем реакция с 1,2,4-триазолом, нами обнаружено образование смеси изомерных енаминов III и IV (схема 1).

Схема 1

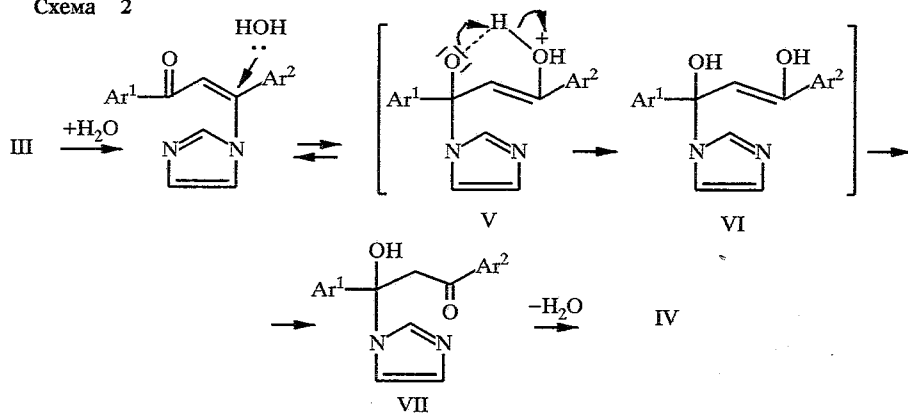


Соотношение изомеров изменяется в зависимости от температуры: в замороженном ДМСО ($-10...-15^\circ\text{C}$, 120 ч) основным компонентом смеси является енамин III, а при проведении реакции при комнатной температуре (120 ч) — енамин IV. Если реакционную смесь, полученную в замороженном ДМСО, выдержать затем столько же времени при $\sim 20^\circ\text{C}$, то соотношение енаминов в ней изменяется в пользу соединения IV. Нагреванием каждого из енаминов при $140...160^\circ\text{C}$ в течение 20 мин получают смесь, основным компонентом которой, как и следовало ожидать, является енамин IV. Соотношение III : IV определяли по ТСХ или весовым методом после препаративного разделения смеси кристаллизацией. Из-за близости ИК, УФ и ЯМР ^{13}C спектров обоих веществ пока не удалось разработать физико-химический метод количественного определения каждого из них в реакционной смеси. Поэтому точное изменение соотношения III : IV в ходе реакции еще предстоит выяснить.

Указанные превращения не удалось воспроизвести УФ облучением твердых образцов III и IV или их бензольных растворов. По аналогии с 1,2,4-триазолом [1, 2] мы полагаем, что непосредственным продуктом конденсации реагентов I и II является енамин III. Енамин IV образуется в результате изомеризации последнего.

Взаимные превращения енаминов III и IV названы нами енамин-енаминной перегруппировкой (ее вероятный механизм представлен на схеме 2).

Схема 2



Реакция начинается с присоединения молекулы воды по активированной двойной связи енамина III с одновременной 1,3-миграцией имидазольного цикла. Образующийся интермедиат V превращается в енамин IV ($V \rightarrow VI \rightarrow VII \rightarrow IV$). Ключевой стадией является изомеризация неопределенного диола VI в кетоспирт VII, который затем легко дегидратируется. Как видно из этой же схемы, енамин-енаминной перегруппировке благоприятствуют 6-членное переходное состояние, включающее $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ атомы β -дикетонного фрагмента енамина III и $\text{N}(1)-\text{C}(2)-\text{N}(3)$ атомы имидазольного цикла, 1,3-расположение его атомов азота, при котором аминный $\text{N}(1)$ переходит в иминный $\text{N}(3)$ и обратно, эффект растворителя ДМСО, повышающего реакционную способность молекулы воды как нуклеофильного реагента и, возможно, каталитическое действие имидазола или его HBr -соли. В

енаминах III, IV, как и в имидазоле, аминный атом N₍₁₎, по-видимому, несет частичный положительный заряд, а иминный N₍₃₎ — значительный отрицательный заряд, благодаря которому имидазол может реагировать как внутримолекулярный нуклеофил, атакующий электрофильный атом углерода группы CO, способствуя тем самым образованию интермедиата V.

3-(4-Нитрофенил)-3-(1Н-имидазол-1-ил)-1-(2,4-дихлорфенил)пропен-2-он-1 (III) и 3-(2,4-дихлорфенил)-3-(1Н-имидазол-1-ил)-1-(4-нитрофенил)пропен-2-он-1 (IV). А. Смешивают при 20 °С 4,8 г (10 ммоль) дибромида I с 6,8 г (100 ммоль) имидазола в 50 мл ДМСО. Раствор тотчас же окрашивается в интенсивно-оранжевый цвет. Спустя 30 мин методом ТСХ в реакционной смеси обнаруживаются енамины III и IV с преимущественным содержанием первого (проявитель — водный раствор КМпО₄). Через 72 ч реакционную смесь выливают в 500 мл воды и экстракцией бензолом (6 × 100 мл) извлекают енамины III и IV вместе с небольшим количеством имидазола. Промыванием водой (6 × 100 мл) бензольного экстракта полностью удаляют из него имидазол. Бензольный раствор сушат Na₂SO₄ и упаривают досуха.

Смесь енаминов III, IV (выход 80%) кристаллизуют при 20 °С из смеси бензол—гексан, 2 : 1. Отделяют 0,9 г желтоватых кристаллов енамина III и сушат над P₂O₅. T_{пл} 166...168 °С; R_f 0,73 (бензол—ацетон, 2 : 1). Найдено, %: С 54,99; Н 3,36; N 10,28. C₁₈H₁₁Cl₂N₃O₃ · 0,5H₂O. Вычислено, %: С 54,42; Н 3,30; N 10,58. ИК спектр (KBr): 3315, 3214, 3148, 3134, 3110, 3099, 3070, 3043, 3007, 2940, 2856, 2724, 1621, 1599, 1579, 1521, 1470, 1414, 1387, 1348, 1320, 1240, 1188, 1099, 1073, 1016, 902, 846, 815, 761, 717, 694, 656, 614, 593, 576 см⁻¹. ИК спектр (CHCl₃): 1666, 1585, 1553, 1527, 1485, 1467, 1414, 1376, 1340, 1318, 1284, 1189, 1142, 1105, 1066, 1031, 1014, 940, 902, 871, 858, 824 см⁻¹. УФ спектр (λ, нм (lg ε)): 197,5 (1,150); 300,8 (0,515) (концентрация 0,91 мг вещества в 10 мл этанола, d = 0,1 см).

Маточный раствор выдерживают 2 сут при +5 °С, незначительный осадок енамина III (в основном на стенках сосуда) отделяют, растворители упаривают, остаток кристаллизуют из смеси бензол—гексан (1 : 1) при +5 °С. Выделяют 1,4 г енамина IV, T_{пл} 105...106 °С; R_f 0,62 (бензол—ацетон, 2 : 1). Найдено, %: С 54,49; Н 3,27; N 10,42. C₁₈H₁₁Cl₂N₃O₃ · 0,5H₂O. Вычислено, %: С 54,42; Н 3,30; N 10,58. ИК спектр (KBr): 3147, 3120, 3109, 3089, 3077, 3066, 3039, 3024, 2851, 1607, 1585, 1550, 1521, 1479, 1406, 1391, 1377, 1345, 1284, 1239, 1206, 1142, 1097, 1081, 1037, 1026, 896, 882, 863, 809, 780, 737, 704, 647 см⁻¹. ИК спектр (CHCl₃): 1672, 1611, 1587, 1552, 1527, 1481, 1396, 1379, 1351, 1303, 1289, 1246, 1106, 1069, 1018, 930, 899, 859, 821 см⁻¹. УФ спектр (λ, нм (lg ε)): 195,8 (1,09); 272,5 (0,410); 300,8 (0,357) (концентрация 0,85 мг вещества в 10 мл этанола, d = 0,1 см).

Из маточного раствора выделяют 0,61 г вещества, идентичного по ТСХ енамину IV. Соотношение енаминов III : IV ~ 1 : 2.

Б. Смесь дибромида I с имидазолом в ДМСО быстро замораживают и помещают в морозильную камеру (-10...-15 °С). Периодический отбор проб из застывшего раствора показывает (ТСХ) преимущественное содержание енамина III в его смеси с енамином IV. Спустя 120 ч колбу из морозильной камеры вынимают и оставляют еще 120 ч при ~20 °С. По данным ТСХ, соотношение енаминов III и IV изменилось в пользу последнего.

В. Кристаллы (0,1...0,2 г) енамина III или IV нагревают при 140...160 °С 20 мин. После охлаждения плава анализируют методом ТСХ в системе бензол—ацетон (2 : 1). В каждом опыте обнаружена смесь енаминов III и IV с преимущественным содержанием последнего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рехтер М. А., Грушецкая Г. Н., Панасенко А. А., Кример М. З. // ХГС. — 1993. — № 2. — С. 266.
2. Рехтер М. А., Грушецкая Г. Н., Панасенко А. А., Кример М. З. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 910.

Б. А. Рехтер, М. А. Рехтер

Институт биологической защиты растений
АН Республики Молдова, Кишинев 2060

Поступило в редакцию 30.10.97
После обработки 10.03.98