

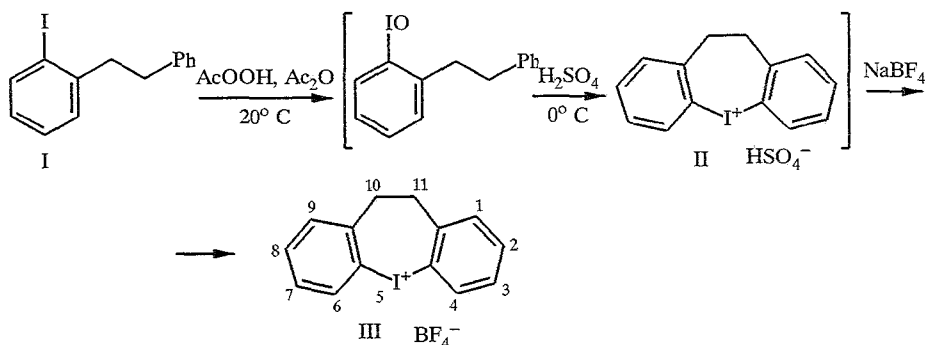
Т. П. Толстая, Л. И. Сухомлинова, А. Н. Ванчиков,  
Н. А. Бумагин

### НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В КАТИОНЕ 10,11-ДИГИДРОДИБЕНЗ[*b,f*]ИОДЕПИНИЯ

В водном ДМСО тетрафтороборат 10,11-дигидродибенз[*b,f*]иодепиния с ионом  $N_3^-$  образует только 1-(2-азидофенил)-2-(2-иодфенил)этан, а с ионом  $NO_2^-$  — 1-(2-нитрофенил)-2-(2-иодфенил)этан (93%), 9,10-дигидрофенантрен (5%) и следы фенантрена. С ионом  $Vg^-$  этот катион как в чистом, так и в водном ДМСО превращается в фенантрен (80 и 68% соответственно) и 1-(2-бромфенил)-2-(2-иодфенил)этан (10 и 20%), а в воде — в 9,10-дигидрофенантрен (75%) и фенантрен (5%). Предложен новый путь синтеза 1-(2-аминофенил)-2-фенилэтана — предшественника указанного тетрафторобората.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что реакции иодониевых солей с атомом иода в пяти- и восьмичленном циклах с рядом анионов-нуклеофилов приводят к разным продуктам в зависимости от размера цикла. В то время как пятичленный дибенз[*b,d*]иодолиевый катион с ионами  $NO_2^-$ ,  $N_3^-$  и  $Vg^-$  наряду с соответствующим продуктом нуклеофильного замещения — 2-нитро-, 2-азидо- или 2-бром-2'-иоддифенилом — образует дифенил, 2-иоддифенил и 2,2'-дииоддифенил, восьмичленный катион 11,12-дигидро-10Н-дибенз[*b,g*]иодоциния в каждом случае превращается в единственный продукт — 1-(2-нитрофенил)-, 1-(2-бромфенил)- или 1-(2-азидофенил)-3-(2-иодфенил)пропан.

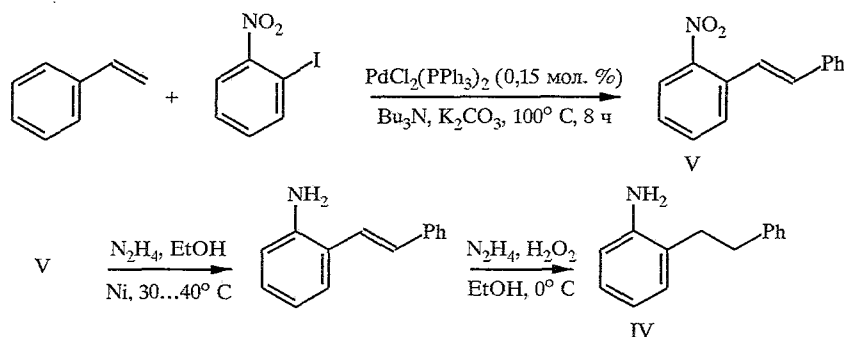
Полученные результаты оказалось возможным объяснить только с позиций механизма Будылина—Коста [2], сущность которого состоит в том, что иодониевый катион и нуклеофил сначала образуют гипервалентный интермедиат, построенный подобно соединениям пятикоординационного фосфора. Восстановительное элиминирование из него продукта реакции по аналогии с упомянутыми соединениями фосфора запрещено по симметрии [3]. Для преодоления этого запрета и протекания реакции необходима перестройка указанного интермедиата в иную конформацию. В циклическом иодониевом катионе с малым размером цикла такая перестройка затруднена, и реакция идет главным образом по альтернативному пути переноса электрона с нуклеофила на иодониевый центр с последующими обычными превращениями пары свободных радикалов этого типа [4, 5]. Препятствия для перестройки восьмичленного циклического иодониевого катиона,



естественно, гораздо слабее, и он подобно нециклическим солям иодония дает ожидаемые продукты нуклеофильного замещения [1].

Семичленный катион 10,11-дигидродибенз[*b,f*]иодепиния в этом ряду занимает промежуточное положение, поэтому нам представлялось интересным изучить его превращения под воздействием того же набора нуклеофилов. С этой целью из 1-(2-иодфенил)-2-фенилэтана (I) по методике работы [6] был получен гидросульфат 10,11-дигидродибенз[*b,f*]иодепиния (II), из водного раствора которого, насыщенного  $\text{NaBF}_4$ , смесью нитрометана с хлороформом был экстрагирован не известный ранее тетрафтороборат 10,11-дигидродибенз[*b,f*]иодепиния (III).

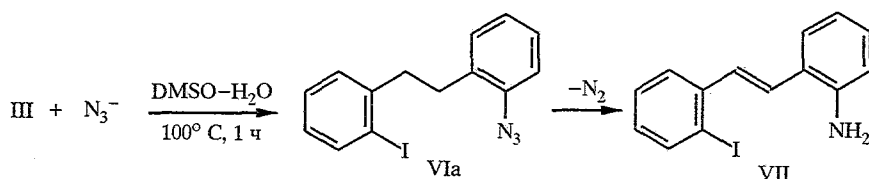
Исходный иодид I [6] получен с выходом 60% обычным диазотированием соответствующего амина (IV) [7], для получения которого нами предложен более простой и удобный путь:



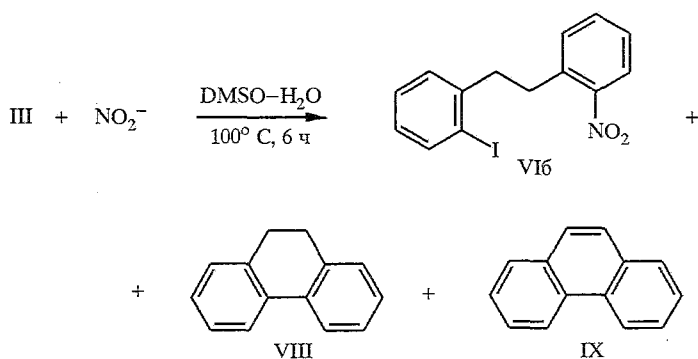
На первой стадии по реакции Хека [8] катализируемым  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  арилированием стирола 2-иоднитробензолом с выходом 97% был получен 2-нитrostильбен (V), нитрогруппа в котором на второй стадии восстановлена гидразингидратом в присутствии никеля Ренея (по аналогии с работой [9]), а двойная связь — диимидом, генерируемым из гидразингидрата и перекиси водорода по известной методике [10]. Промежуточный 2-аминостильбен при этом можно не выделять, необходимо только перед прибавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  отфильтровать никелевый катализатор.

Исследование взаимодействия тетрафторобората III с нуклеофилами проводили в стандартных условиях [1], выдерживая раствор соли в чистом или водном ДМСО или в воде с 10 эквивалентами  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  или  $\text{NaBr}$  при 100...140 °С с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом реакционных смесей.

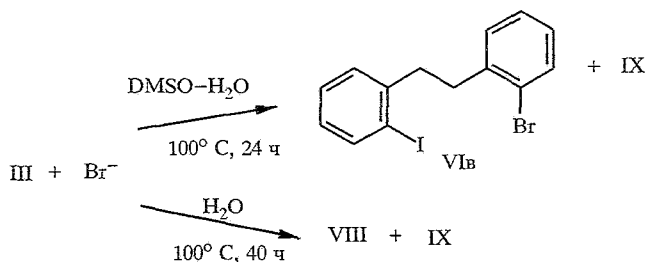
Соль III с наиболее сильным нуклеофилом — ионом  $\text{N}_3^-$  в водном ДМСО образует единственное соединение: 1-(2-азидофенил)-2-(2-иодфенил)этан (VIa), который получается в результате нуклеофильного замещения.



Азид VIa в ионизационной камере масс-спектрометра теряет  $\text{N}_2$  с образованием нитрена, который частично изомеризуется в 2-амино-2'-иод-стильбен (VII).



С ионом  $\text{NO}_2^-$  в тех же условиях из соли III наряду с продуктом нуклеофильного замещения — 1-(2-нитрофенил)-2-(2-иодфенил)этаном (VIb, 93%) получены 9,10-дигидрофенантрен (VIII, 5%) и следы фенантрена (IX). Последний неожиданно оказался главным продуктом реакции соли III с ионом  $\text{Br}^-$  (ДМСО, 120...140 °С). Его выход составил 80%, а 1-(2-бромфенил)-2-(2-иодфенил)этана VIb — всего 10%. В водном ДМСО указанные соединения были получены с выходами 68 и 20% соответственно. При проведении реакции в воде продукт нуклеофильного замещения VIb не образуется, а в реакционной смеси были обнаружены только соединения VIII (75%) и IX (5%):



Все продукты реакций, обсуждаемых в данной статье, охарактеризованы масс-спектрами (см. таблицу); соединения VIII и IX идентифицированы с использованием банка данных Национального института стандартов США (NIST), а строение остальных веществ согласуется с характерной фрагментацией их молекулярных ионов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что семичленный цикл, содержащий иодониевый атом, оказался достаточно гибким, чтобы не препятствовать перестройке T-образной конформации интермедиата в конформацию трехлучевой звезды (подробно этот вопрос обсуждался в нашей предыдущей работе [1]). При этом из возможных путей дальнейшего превращения интермедиатов, соответствующих реакциям с азид- и нитрит-ионами, энергетически более выгодным оказывается хелетропный выброс иодарена с образованием продуктов нуклеофильного замещения, а в случае бромид-иона — молекулы IBr с образованием дигидрофенантрена VIII, под действием ДМСО дегидрирующегося в фенантрен IX. Аналогичное явление (отщепление молекулы  $\text{I}_2$  с образованием фенантреновой структуры) мы наблюдали и ранее при термоллизе иодидов 10-карбоксихибенз[b,f]иодепиния [11] и 2-бром- или 3-бром-10-карбоксихибенз[b,f]иодепиниев [12].

Масс-спектрометрические данные синтезированных соединений

Соединение	$m/z$ (отн. %)		
VIa	321 (10) [M-N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	217 (10) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ICH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	194(100) [321-I] <sup>+</sup>
VIб	353 (36) [M] <sup>+</sup> 209 (52) [336-I] <sup>+</sup>	336 (88) [M-OH] <sup>+</sup> 208 (19) [209-H] <sup>+</sup>	323(2) [M-NO] <sup>+</sup> 179 (28) [306-I] <sup>+</sup>
VIв	386 + 388 (17) [M] <sup>+</sup> 169 + 171 (38) [M-217] <sup>+</sup> или [307-C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	307 (3) [M-Br] <sup>+</sup> 90(94) [C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	259 + 261 (4) [M-I] <sup>+</sup>
VII	321 (74) [M] <sup>+</sup>	194 (35) [M-I] <sup>+</sup>	193 (26) [M-H] <sup>+</sup>

Соединение	$m/z$ (отн. %)			
VIa	167 (9) [194-HCN] <sup>+</sup>	90 (39) [217-I] <sup>+</sup>		
VIб	306 (5) [336-NO] <sup>+</sup> 178 (45) [179-H] <sup>+</sup>	233 (21) [323-C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> 136 (14) [M-C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> I] <sup>+</sup>	231 (15) [M-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	217 (100) [C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> I] <sup>+</sup>
VIв	217 (100) [C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> I] <sup>+</sup>	203 (9) [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I] <sup>+</sup>	180 (49) [M-I-Br] <sup>+</sup>	179 (36) [180-H] <sup>+</sup>
VII	118 (100) [M-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I] <sup>+</sup>	117 (53) [118-H] <sup>+</sup>	91 (34) [117-CN] <sup>+</sup>	90 (34) [C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ПМР измерен на приборе Varian VXR-300. ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8 МД с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель — азот, колонка — 3% SP-2100 на Chromatopon N-Super (1000 × 2 мм). Температурная программа 100...190°C, 16°/мин. Внутренний стандарт толан. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на приборе Kratos-MS-25-RFA, капиллярная колонка 25 м × 0,32 мм, жидкая фаза CP-Sil 8CB, газ-носитель — гелий. Ионизирующее напряжение 50 эВ, температура источника 250 °C. Температурная программа 170...250 °C, 4°/мин.

**2-Нитростильбен (V).** К смеси 24,9 г (0,10 моль) 2-иоднитробензола и 20,8 г (22,9 мл, 0,20 моль) стирола в атмосфере аргона добавляют 1,85 г (2,4 мл, 0,01 моль) три(*n*-бутил)амин и 0,108 г (0,15 ммоль) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Полученную массу перемешивают при слабом нагревании 10 мин, затем добавляют к ней раствор 41,4 г (0,30 моль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 200 мл воды. Перемешивание продолжают 8 ч при 100 °C до исчезновения исходного 2-иоднитробензола (ГЖХ контроль). Избыток стирола и три(*n*-бутил)амин отгоняют из той же колбы с паром, осадок отфильтровывают, промывают водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой и растворяют в бензоле. Бензольный раствор фильтруют через слой силикагеля (диаметр 15, высота 5...7 мм). Фильтрат упаривают, остаток высушивают в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и парафином. Получают 21,76 г (97%) 2-нитростильбена. T<sub>пл</sub> 71...72 °C (из спирта). По данным работы [13], T<sub>пл</sub> 72 °C.

**1-(2-Аминофенил)-2-фенилэтан (IV).** При слабом нагревании на водяной бане растворяют 11 г (0,049 моль) 2-нитростильбена V в 75 мл этанола, к теплому раствору добавляют 1 г никеля Реня, затем при 30...40 °C по каплям 7,5 мл (7,6 г, 0,13 моль) 85% гидразингидрата. Реакционную смесь выдерживают при той же температуре до исчезновения исходного соединения V (ГЖХ

контроль). По окончании реакции никелевый катализатор отфильтровывают, к фильтрату, содержащему 2-аминостильбен, добавляют 25,9 мл (26,25 г, 0,80 моль) 85% гидразингидрата, а затем при охлаждении льдом маленькими порциями 32 мл (35,6 г, 0,30 моль) 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и перемешивают полученную смесь при 20 °С до исчезновения 2-аминостильбена (ГЖХ контроль). Реакционную массу выливают в воду, продукт реакции экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором  $\text{FeSO}_4$ , водой, насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  и высушивают над  $\text{MgSO}_4$ . Остаток после удаления эфира полностью закристаллизовывается при охлаждении льдом. Получают 7,1 г (75%) продукта IV.  $T_{\text{пл}}$  30...32 °С. По данным работы [14],  $T_{\text{пл}}$  33 °С.

1-(2-Иодфенил)-2-фенилэтан (I) с выходом 70% получают диазотированием соединения IV, как описано в работе [6], и далее используют без дополнительной очистки.

Тетрафтороборат 10,11-дигидродибенз[b,f]иодепиния (III). Раствор 4,35 г (14 ммоль) соединения I в 10 мл уксусного ангидрида добавляют к 25 мл 28% надуксусной кислоты и выдерживают смесь при 20 °С в течение суток. К раствору образовавшегося иодозосоединения при 0...2 °С в течение 2 ч добавляют 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , полученную массу выдерживают ~16 ч при комнатной температуре, далее выливают на лед и экстрагируют бензолом. К водному слою, содержащему гидросульфат II, добавляют избыток насыщенного водного раствора  $\text{NaBF}_4$  и экстрагируют соль III смесью нитрометан—хлороформ (3 : 1 по объему) до отрицательной пробы с раствором  $\text{NaHgVg}_3$  (отсутствие помутнения за счет выпадения осадка соответствующего триброммеркурата). После удаления растворителей в вакууме получают 5,25 г (95%) сырой соли III. Для очистки ее растворяют в ацетоне фильтруют через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (диаметр 15 мм, высота 5...7 мм), упаривают в вакууме до объема 1...2 мл и осаждают соль III избытком эфира. Операцию переосаждения соли III из ацетона эфиром повторяют еще три раза и после сушки при 80 °С в вакууме получают 2,9 г (53%) чистого продукта III.  $T_{\text{пл}}$  177,5...178,5 °С. Найдено, %: С 42,99; Н 2,99.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BF}_4\text{I}$ . Вычислено, %: С 42,68; Н 3,07. Спектр ПМР ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 3,57 (4H, с, 10- и 11-H); 7,29...7,36 (2H, м, 2- и 8-H); 7,53...7,57 (2H, м, 1- и 9-H); 7,60...7,66 (2H, м, 3- и 7-H); 8,0...8,4 м. д. (2H, м, 4- и 6-H).

Реакция соли III с  $\text{NaN}_3$ . Раствор 0,394 г (1 ммоль) соли III и 0,65 г (10 ммоль)  $\text{NaN}_3$  в смеси 6 мл ДМСО и 2,5 мл воды кипятят до полного разложения соли III (1 ч). Реакционную смесь разбавляют водой в 5...6 раз и обрабатывают эфиром (5 × 15 мл), экстракт тщательно промывают водой и высушивают над  $\text{MgSO}_4$ . По данным ГЖХ, экстракт содержит единственный продукт реакции — VIa, охарактеризованный масс-спектром (таблица).

Реакция соли III с  $\text{NaNO}_2$ . Раствор 0,394 г (1 ммоль) соли III и 0,788 г (11 ммоль)  $\text{NaNO}_2$  в смеси 3 мл ДМСО и 1 мл воды кипятят 6 ч до полного разложения соли иодония. Обработку реакционной смеси проводят как в опыте с азидом натрия. По данным ГЖХ-МС, эфирный экстракт содержит продукты VIb (93%), VIII (5%) и IX (следы).

Реакция соли III с  $\text{NaVg}$  в ДМСО. Раствор 0,394 г (1 ммоль) соли III и 1,03 г (10 ммоль)  $\text{NaVg}$  в 10 мл ДМСО кипятят до полного разложения соли иодония (11 ч) и обрабатывают реакционную смесь как в опыте с азидом натрия. По данным ГЖХ-МС, эфирный экстракт содержит продукты IX (80%) и VIb (10%).

Реакция соли III с  $\text{NaVg}$  в водном ДМСО. Раствор 0,197 г (0,5 ммоль) соли III и 0,5 г (4,9 ммоль)  $\text{NaVg}$  в смеси 5 мл ДМСО и 1,5 мл воды кипятят до исчезновения соли III (24 ч) и обрабатывают реакционную смесь как в опыте с азидом натрия. По данным ГЖХ-МС, эфирный экстракт содержит продукты IX (68%) и VIb (20%).

Реакция соли III с  $\text{NaVg}$  в воде. Раствор 0,197 г (0,5 ммоль) соли III и 0,5 г (4,9 ммоль)  $\text{NaVg}$  в 10 мл воды кипятят до полного разложения соли иодония (35...40 ч). Из охлажденной реакционной смеси продукты реакции извлекают эфиром (3 × 10 мл). Эфирный экстракт, высушенный над  $\text{CaCl}_2$ , по данным ГЖХ-МС, содержит продукты VIII (75%) и IX (5%).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты МРС000 и МРС300). Авторы весьма признательны д-ру биол. наук Курапову П. Б. за проведение хромато-масс-спектрометрических анализов и благодарят Лузикова Ю. Н. за измерение спектра ПМР.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванчиков А. Н., Бобылева М. С., Комиссарова Е. Е., Куликов Н. С., Толстая Т. П. // ХГС. — 1998. — № 3. — С. 405.
2. Будылин В. А., Ермоленко М. С., Чугтай Ф. А., Кост А. Н. // ХГС. — 1981. — № 11. — С. 1494.
3. Hoffman R., Howell J. M., Muettterties E.L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1972. — Vol. 94. — P. 3047.
4. Perkins C. W., Martin J. C., Arduengo A. J., Lau W., Alegria A., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — Vol. 102. — P. 7753.
5. Tanner D. D., Reed D. W., Setiloane B. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1982. — Vol. 104. — P. 3917.
6. Collette J., McGreer D., Crawford R., Chubb F., Sandin R. B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 3819.
7. Курсанов Д. Н., Кичкина А. С. // ЖОХ. — 1935. — Т. 5. — С. 1342.
8. Бумагин Н. А., Сухомлинова Л. И., Толстая Т. П., Белецкая И. П. // ДАН. — 1993. — Т. 332. — С. 454.
9. Leggetter B. E., Brown R. K. // Can. J. Chem. — 1960. — Vol. 38. — P. 2363.
10. van Tamelen E. E., Dewey R. S., Lease M. F., Pirkle W. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1961. — Vol. 83. — P. 4302.
11. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Петраков А. В., Федотова И. И., Аринбасаров М. У. // ДАН. — 1974. — Т. 218. — С. 855.
12. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Ванчикова Л. Н., Петраков А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — С. 2530.
13. Meerwein H., Büchner E., van Emster K. // J. prakt. Chem. — 1939. — Bd 152. — S. 237.
14. Ruggli P., Staub A. // Helv. chim. acta. — 1937. — Vol. 20. — P. 37.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия

Поступило в редакцию 12.02.98