

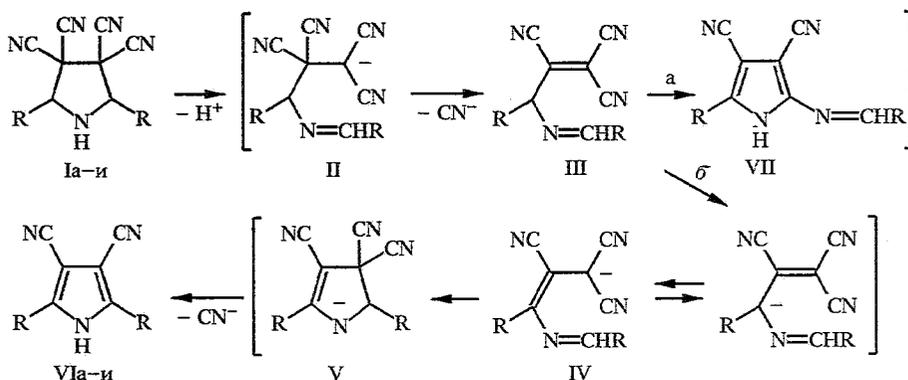
О. Е. Насакин, А. Н. Лычиков, П. М. Лукин,
А. Х. Булай, В. А. Тафеенко

ДЕГИДРОЦИАНИРОВАНИЕ
2,5-ДИАРИЛ-3,3,4,4-ТЕТРАЦИАНОПИРРОЛИДИНОВ

Обнаружено второе направление термических превращений 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопирролидинов. При их кипячении в ДМФА или ДМСО в присутствии основания происходит не перегруппировка, а элиминирование двух молекул цианистого водорода с образованием 2,5-диарил-3,4-дицианопирролов. Показано образование 2,6-дифенил-4,5-дицианопирроло [2,3-*d*] пиримидина при граничных значениях основности среды.

Ранее [1] сообщалось, что при масс-спектральном распаде 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопирролидинов не обнаруживаются молекулярные ионы. Наибольшему значению в их масс-спектрах соответствует ион $[M-HCN]^+$. Этот факт, а также единственный случай элиминирования молекулы цианистого водорода в процессе ацилирования [1] позволили предположить возможность термического дегидроцианирования 3,3,4,4-тетрацианопирролидинов.

Однако было показано [2], что 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопирролидины I при кипячении в ДМФА претерпевают перегруппировку в 2-(*N*-арилиденамино)-5-*Ar*-3,4-дицианопирролы, хотя 2,5-дифенил-3,4,4-трициано-2-пирролин в этих условиях отщепляет молекулу цианистого водорода с образованием 2,5-дифенил-3,4-дицианопиррола. В отличие от этого было обнаружено, что тетрацианопирролидины I, имеющие электроноакцепторные группы в ароматическом заместителе, при кипячении в ДМФА не перегруппировываются, а отщепляют две молекулы цианистого водорода, превращаясь в соответствующие 2,5-диарил-3,4-дицианопирролы VIв,г. Исходя из этих фактов мы предположили, что элиминирование цианистого водорода протекает через линейную форму II, в которую пирролидины I переходят в полярном растворителе [3].



I—VII R = R¹—C₆H₄; R¹ a = H; б = 4-CH₃; в = 3-O₂N; г = 4-O₂N; д = 2-Cl; е = 4-Br;
ж = 4-F; з = 2-H₃CO; и = 4-H₃CO

Свойства 2,5-диарил-3,4-дицианопирролов VIa—и и пирролопиримидина VIII

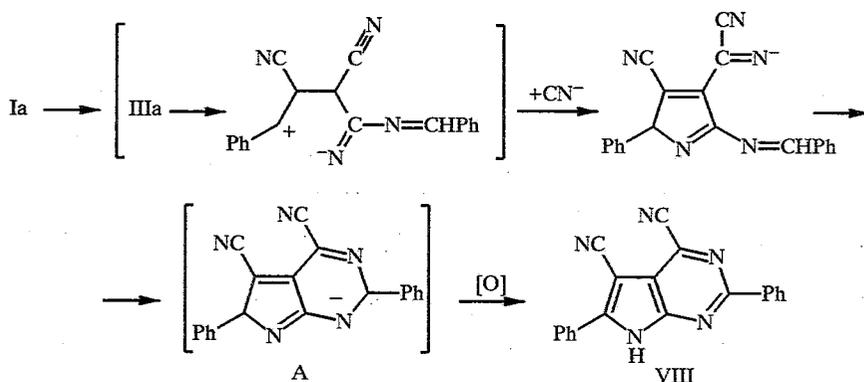
Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			R ¹ (R = R ¹ -C ₆ H ₄)	T _{пл.} , °C	Выход, %
		C	H	N			
VIa	C ₁₈ H ₁₁ N ₃	80,37	4,03	15,53	H	282...283	37
		80,27	4,12	15,60			
VIб	C ₂₀ H ₁₅ N ₃	80,69	4,95	14,22	4-H ₃ C	337...338	44
		80,87	5,08	14,13			
VIв	C ₁₈ H ₉ N ₅ O ₄	60,08	2,57	19,36	3-O ₂ N	259...260	42
		60,17	2,52	19,49			
VIг	C ₁₈ H ₉ N ₅ O ₄	60,25	2,60	19,57	4-O ₂ N	313...314	36
		60,17	2,52	19,49			
VIд	C ₁₈ H ₉ Cl ₂ N ₃	63,81	2,77	10,73	2-Cl	256...257	18
		63,93	2,68	10,82			
VIе	C ₁₈ H ₉ Br ₂ N ₃	50,69	2,19	9,71	4-Br	360...361	44
		50,62	2,12	9,84			
VIж	C ₁₈ H ₉ F ₂ N ₃	70,75	2,88	13,83	4-F	288...289	45
		70,82	2,97	13,76			
VIз	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₂	73,07	4,44	12,63	2-H ₃ CO	251...252	33
		72,94	4,59	12,76			
VIи	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₂	73,05	4,63	12,65	4-H ₃ CO	317...319	55
		72,94	4,59	12,76			
VIII	C ₂₀ H ₁₁ N ₅	74,82	3,54	21,68	—	306...307	38
		74,76	3,45	21,79			

При нагревании пирролидина Ia в таком более высококипящем и обладающем несколько более основным характером растворителе, как ДМСО, был выделен 2,5-дифенил-3,4-дицианопиррол VIa, который идентифицирован с образцом, полученным по методу [2]. Однако данная методика оказалась плохо воспроизводимой. В зависимости от чистоты ДМСО в качестве основного вещества в ряде случаев выделялся пиррол VII, образование которого является конкурирующим процессом.

В связи с этим мы предполагаем, что при нагревании, аналогично процессу перегруппировки [2], первоначально происходит элиминирование молекулы цианистого водорода с образованием алкена III. При дальнейшем нагревании в более основной среде появляется возможность конкурирующего с перегруппировкой (a) процесса отщепления протона (б) с образованием аниона IV, который внутримолекулярно циклизуется путем присоединения по иминной C=N связи в ион V. Стабилизация последнего осуществляется выбросом цианид-аниона с образованием 2,5-диарил-3,4-дицианопирролов VIa—и.

Согласно предложенной схеме, устойчивость анионов IV возрастает при наличии в ароматическом заместителе электроакцепторных групп. Вероятно, поэтому нитрозамещенные производные Iв,г в ДМФА не претерпевают перегруппировку, а образуют соответствующие пирролы VIв,г.

Для подтверждения предложенной схемы была предпринята попытка синтеза пирролов VI кипячением пирролидинов I в ДМФА в присутствии эквивалентного количества триэтиламина, который использовали для повышения основности среды и более полного перевода тетрацианопирролидинов в линейную форму II. Действительно, этого оказалось достаточно для смещения направления процесса в сторону образования пирролов VI. Однако при проведении реакции с 2,5-дифенил-3,3,4,4-тетрацианопирролидином Ia в аналогичных условиях неожиданно был выделен 2,6-дифенил-4,5-дицианопирроло[2,3-d]пиримидин (VIII).



В этом превращении, по-видимому, недостаточно основности среды для образования пиррола VIa, а процесс перегруппировки, после миграции иминного фрагмента, сопровождается присоединением по другой нитрильной группе молекулы цианистого водорода, который связывается триэтиламином и не выводится из реакционной смеси, с последующей синхронной циклизацией в соединение А, которое в условиях проведения реакции окисляется в пирролопиримидин VIII. Вероятность первичного присоединения цианистого водорода и последующей циклизации в пирролопиримидин VIII косвенно подтверждается экспериментально. Попытка синтезировать соединение VIII взаимодействием HCN с 2-(N-бензилиденамино)-5-фенил-3,4-дигидропирролом (продукт перегруппировки пирролидина Ia [2]) в ДМФА в присутствии триэтиламина не дала положительного результата. Исходное вещество при кипячении полностью разложилось. Исходя из этого мы предположили, что присоединение HCN происходит до формирования пиррольного цикла или же этот процесс идет практически одновременно.

Структура соединения VIII была однозначно определена рентгеноструктурным исследованием монокристалла (рис. 1).

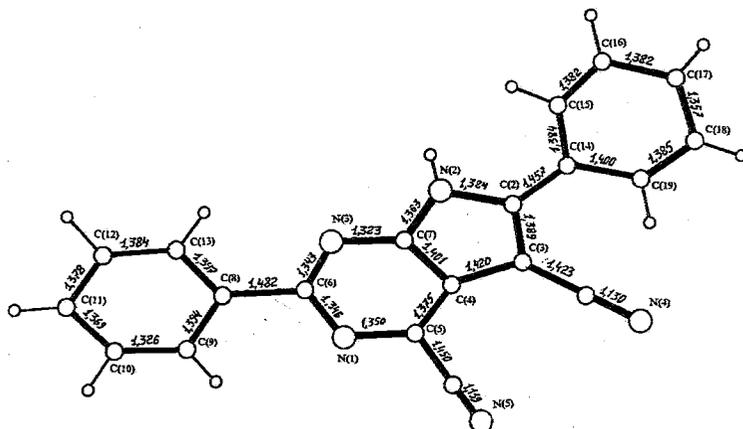


Рис. 1. Молекулярная структура 2,6-дифенил-4,5-дигидропирроло[2,3-d]пиримидина VIII (длины связей, Å)

ИК и масс-спектры пирролов VIa—и

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹		Масс-спектр*, m/z (относительная интенсивность, %)
	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	
VIa	3285	2235, 2245	269(100), 268(12), 267(6), 241(4), 166(5), 165(8), 139(13), 104(5), 77(9), 63(4), 51(6)
VIб	3230	2235	297(100), 296(13), 281(3), 280(3), 269(3), 179(5), 153(3), 149(6), 118(2), 91(5), 65(4)
VIв	3580	2240	359(100), 313(24), 267(37), 266(18), 265(11), 240(8), 239(11), 165(6), 164(8), 138(5), 63(5)
VIг	3530	2245	359(100), 358(8), 329(40), 313(16), 267(33), 266(16), 239(12), 207(18), 164(13), 73(12), 64(22)
VIд	3420	2240	337(100), 302(12), 267(13), 239(5), 200(2), 199(5), 173(2), 165(17), 138(13), 102(9), 75(9)
VIе	3230	2230, 2240	427(86), 347(18), 267(21), 226(15), 213(28), 212(50), 168(32), 165(28), 141(37), 131(18), 105(100)
VIж	3245	2235	305(100), 183(13), 177(21), 157(16), 145(60), 118(22), 104(43), 103(73), 91(12), 76(27), 51(20)
VIз	3360	2230	329(64), 314(18), 285(13), 226(13), 145(9), 136(10), 103(19), 91(7), 76(13), 69(38), 45(100)
VIи	3225	2235	—

* Приведены пик молекулярного иона и 10 наиболее интенсивных пиков осколочных ионов.

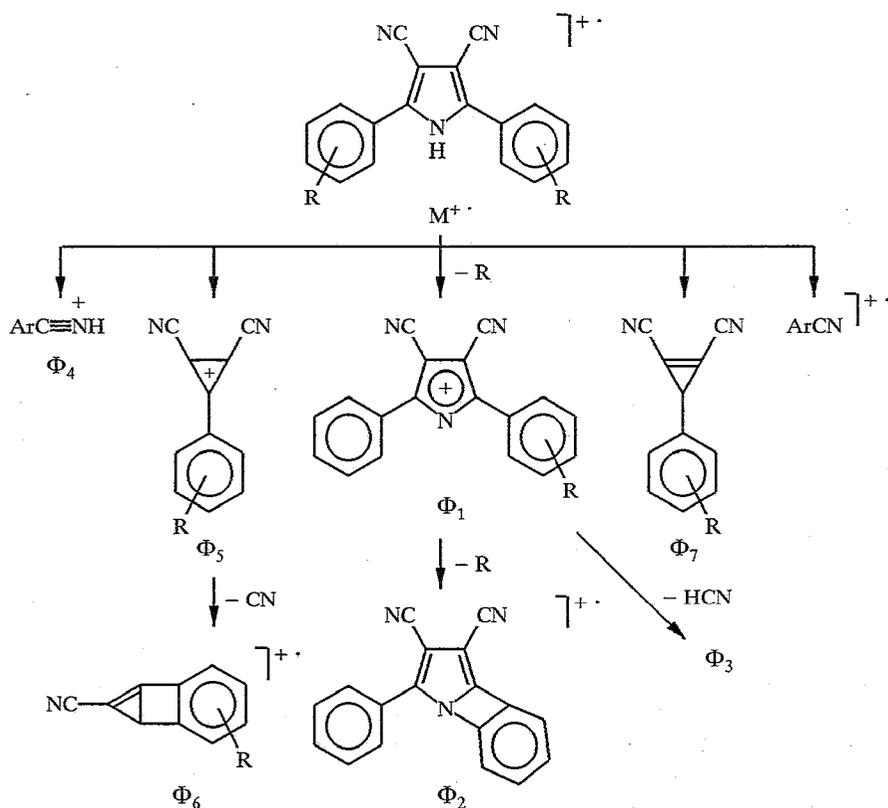


Рис. 2. Схема масс-спектрального распада 2,5-диарил-3,4-дицианопирролов VI под действием электронного удара

Дегидроцианирование соединения Ia в присутствии триэтиламина с использованием в качестве растворителя ДМСО дает одновременно пиррол VIa и пирролопиримидин VIII. Использование же едкого кали в ДМСО, согласно предложенной схеме (см. с. 1225), позволяет получить лишь пиррол VIa.

Таким образом, термическое дегидроцианирование тетрацианопирролидинов Ia—и с образованием 2,5-диарил-3,4-дицианопирролов VIa—и осуществляется через линейную форму и реализация этого направления процесса зависит от основности реакционной среды.

Симметричность структуры дицианопирролов VIa—и подтверждается данными спектра ЯМР ^{13}C соединения VIa — в нем кроме атомов углерода ароматических заместителей наблюдаются лишь два сигнала атомов углерода гетероцикла ($\text{C}_{(2)}\text{C}_{(5)}$ 141,43 и $\text{C}_{(3)}\text{C}_{(4)}$ 92,66) и один сигнал атома углерода цианогруппы при 114,78 м. д.

ИК спектры соединений VIa—з характеризуются наличием полос поглощения валентных колебаний сопряженных нитрильных групп в области 2245...2230 и обычно уширенных полос поглощения связей NH в области 3530...3220 cm^{-1} (табл. 2).

Для масс-спектров дицианопирролов VIa—з характерно наличие очень интенсивных молекулярных ионов (табл. 2, 3), распад которых протекает с расщеплением гетероцикла и выбросом соответствующего бензонитрила или его протонированного аналога (ионы Φ_5 и Φ_7 , рис. 2) с последующим отщеплением HCN или радикала CN (ион Φ_6). Второе направление фрагментации связано с потерей заместителя в бензольном кольце (ион Φ_1) и дальнейшим выбросом молекулы цианистого водорода или второго заместителя (ионы Φ_3 и Φ_2). Суммарная доля ионов в полном ионном токе, как правило, составляет 20...65% (табл. 3), что говорит о высокой селективности распада этих соединений под электронным ударом.

Таблица 3

Интенсивность пиков характеристических ионов в масс-спектрах соединений VIa—з (% Σ_{50})

Соединение	W_m	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7
VIa	43,47	5,15	2,6	1,57	2,1	3,34	5,45	2,22
VIб	51,38	6,55	1,78	1,51	1,04	2,2	1,55	1,35
VIв	26,31	6,42	9,82	2,98	—	—	—	—
VIг	12,98	2,14	4,28	1,11	—	0,63	0,4	0,48
VIд	22,44	—	2,62	—	2,99	1,16	0,54	0,48
VIе	6,46	1,37	1,59	0,13	0,32	0,23	0,15	0,15
VIж	14,19	0,11	0,10	0,69	0,77	1,89	2,24	0,86
VIз	9,54	—	—	1,17	1,44	0,45	0,45	0,12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявитель — УФ облучение и пары йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектр ЯМР ^{13}C получен на спектрометре Bruker WH-90 с рабочей частотой 22,63 МГц, внутренний эталон ГМДС. Масс-спектры получены на приборе MS 25PFA Kratos с прямым вводом вещества в ионный источник при энергии ионизации 50 эВ. Рентгеноструктурное исследование выполнено на четырехкружном автоматическом дифрактометре CAD-4 фирмы «Энраф Ноннус», $\text{MoK}\alpha$ -излучение, ω -сканирование.

2,5-Диарил-3,4-дицианопирролы (VIб—з). К суспензии 10 ммоль 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопирролидина Ib—з в 5...6 мл ДМФА добавляют 1,11 г (11 ммоль) триэтиламина и 1226

перемешивают до полного растворения. Затем нагревают полученный раствор до кипения и кипятят 1 мин. После охлаждения отфильтровывают осадок, промывают его изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из метилцеллозоля или ацетонитрила (табл. 1).

2,5-Диарил-3,4-дицианопирролы (VIв,г). Суспензию 10 ммоль тетрацианопирролидина Iв,г в 5...6 мл ДМФА нагревают при перемешивании до кипения и кипятят 1 мин. После охлаждения отфильтровывают осадок, промывают изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают VIв из метилцеллозоля, а VIг — из ацетонитрила (табл. 1).

2,5-Дифенил-3,4-дицианопиррол (VIа). К раствору 0,56 г (10 ммоль) едкого кали в 5...6 мл ДМСО добавляют в один прием 3,23 г (10 ммоль) 2,5-дифенил-3,3,4,4-тетрацианопирролидина Ia, перемешивают до растворения и нагревают полученный раствор до кипения. После кипячения в течение 1 мин охлаждают почерневший раствор и добавляют 1,2 г (20 ммоль) ледяной уксусной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из метилцеллозоля или ацетонитрила (табл. 1).

2,6-Дифенил-4,5-дицианопирроло[2,3-*d*]пиримидин (VIII). Растворяют при комнатной температуре 5 г (16 ммоль) 2,5-дифенил-3,3,4,4-тетрацианопирролидина Ia в смеси 8 мл ДМФА и 1,6 мл (16 ммоль) триэтиламина. Полученный раствор нагревают до кипения и кипятят 1 мин. После охлаждения реакционной массы водой выпадает обильный осадок, который разбавляют 10 мл изопропилового спирта, отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из смеси ацетонитрил—метилцеллозоль, 2 : 1. После сушки получают 1,9 г соединения VIII (табл. 1). $C_{20}H_{11}N_5$. ИК спектр: 3220 (ν_{NH}), 2240 ($\nu_{C\equiv N}$), 1605 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$).

Рентгеноструктурное исследование структуры VIII. Основные кристаллографические данные: $a = 9,021(2)$, $b = 7,375(2)$, $c = 27,966(2)$ Å; $\beta = 97,2(2)^\circ$, $V = 1846,1$ Å³; пр. гр. P21/c, $Z = 4$. Использовано 1775 отражений с $I > 3\sigma(I)$ для уточнения позиционных и тепловых параметров молекулы, мотив которой найден при помощи прямых методов, реализованных в программе MULTAN комплекса программ SDP. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в анизотропном полноматричном приближении. Атомы водорода локализованы из синтезов Фурье и уточнены в изотропном приближении. Окончательный R_f 4,0%. Молекула изображена на рис. 1.

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. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 353.
2. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 42.
3. Золотой А. Б., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Прохоров А. И., Насакин О. Е., Булай А. Х., Атовмян Л. О. // ДАН. — 1990. — Т. 313. — С. 110.

Чувашский государственный университет
и.м. И. Н. Ульянова,
Чебоксары 428015

Поступило в редакцию 17.02.97