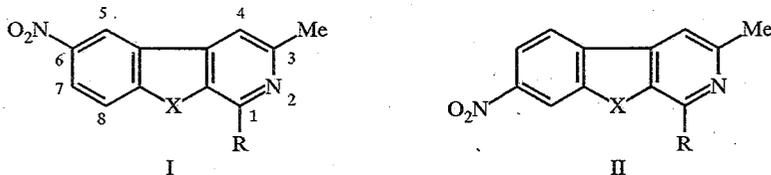


С. В. Толкунов, М. Н. Кальницкий, В. И. Дуленко

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В БЕНЗО[*b*]ТИЕНО- И БЕНЗО[*b*]ФУРО[2,3-*c*]ПИРИДИНАХ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕРНОГО ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ

Для определения положения электрофильного замещения в бензо[*b*]тиено- и бензо[*b*]фуру[2,3-*c*]пиридинах использованы ядерный эффект Оверхаузера и метод, основанный на различной реакционной способности изомерных продуктов.

Ранее нами было изучено электрофильное замещение в бензо[*b*]тиено- и бензо[*b*]фуру[2,3-*c*]пиридинах [1—3]. Строение продуктов замещения определялось на основании спектров ЯМР ¹H. Было показано, что нитрование в указанных пиридинах протекает по положению С(6). Однако ввиду того, что спектры ЯМР ¹H 6-нитропроизводных I и возможных изомерных 7-нитрозамещенных пиридинов II близки, то, очевидно, наши выводы не могут казаться бесспорными. Поэтому нам представлялось необходимым вернуться к вопросу о положении замещения в бензо[*b*]тиено- и бензо[*b*]фуру[2,3-*c*]пиридинах.



Ia, IIa X = S, R = Et; Ib, IIb X = O, R = Me

В случае нитропроизводного 1-этил-3-метилбензо[*b*]тиено[2,3-*c*]пиридина ¹H протонный спектр имеет следующий вид (рис. 1б): триплет 1,33 и квартет 3,02 м. д. — этильная группа при С(1), синглет 2,59 м. д. (3H) — метильная группа при С(3). Синглет при 8,07 м. д. (1H) по положению и отсутствию заметного спин-спинового взаимодействия был отнесен к протону в положении С(4), остальные сигналы соответствуют системе 1,2,4 ароматических протонов: дублет 8,36 м. д. (*J* = 8,4 Гц), дублет дублетов 8,43 м. д., у которого большая константа (*J* = 8,4 Гц) соответствует *орто*-ароматическим протонам, меньшая (⁴*J* = 1,8 Гц) — *мета*-константа, которая совпадает с константой в дублете при 8,93 м. д.

В эксперименте с дифференциальным ядерным эффектом Оверхаузера (рис. 1а) при облучении полосы протона в положении С(4) (8,07 м. д.) обнаружены сигналы при 2,59 и 8,93 м. д., т. е. ближайшим к протону в положении 4 является *мета-пара*-компонент трехпротонной системы, что соответствует положению нитрогруппы при С(6). В противном случае ЯЭО должен был бы наблюдаться на полосе со структурой дублета и *орто*-константой *J* = 8,4 Гц. Аналогичный подход на подобных системах был ранее использован в работе [4].

Спектр ЯМР ¹H продукта нитрования 1,3-диметилбензо[*b*]фуру[2,3-*c*]пиридина (рис. 2б) имеет систему полос в ароматической части спектра,

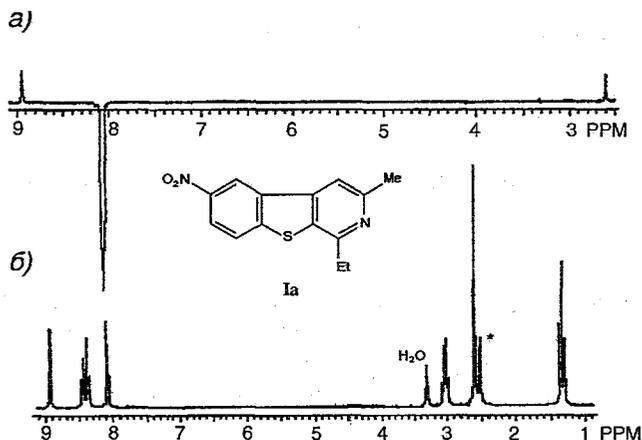


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H 1-этил-3-метил-6-нитробензо [b] тиено [2,3-с] пиридина Ia:
 а — дифференциальный спектр ЯЭО; б — 1М спектр (здесь и далее звездочкой отмечены
 сигналы остаточных протонов растворителя)

аналогичную ранее наблюдавшейся для мононитробензотиенопиридина Ia, за исключением замены системы триплет-квартет этильной группы на синглет 2,65 м. д. (3Н) при $\text{C}(1)$. Система полос в ароматической части спектра имеет следующий вид: дублет при 7,91 м. д. ($J = 12$ Гц), дублет дублетов при 8,42 ($J = 12$ Гц и $^4J = 2,4$ Гц), дублет в области 9,03 м. д. ($^2J = 2,4$ Гц) и синглет при 7,88 м. д. Однако из-за наложения синглета и дублета при 7,9 м. д. селективное облучение полосы протона в положении $\text{C}(4)$ (как это удалось в случае соединения Ia) технически затруднено. Облучение дублета при 9,03 м. д. вызывает появление сигнала ЯЭО в области 7,88 м. д. (рис. 2а). Поскольку, как следует из результатов, полученных на соединении Ia для протона при $\text{C}(4)$, протон при $\text{C}(5)$ в конденсированном бензольном кольце не является единственным каналом кросс-релаксации (существует взаимодействие с протонами метильной группы). Это однозначно свидетельствует о том, что положение $\text{C}(5)$ занимает *мета-пара*-компонент трехпротонной системы [5], т. е. нитрогруппа находится в положении б конденсированного бензольного кольца.

Как ранее было показано, при нитровании 1-пропил-3-метил-6-хлорбензо [b] тиено [2,3-с] пиридина выделены все три возможных продукта монозамещения по $\text{C}(5)$ (IIIа), $\text{C}(7)$ (IIIб) и по $\text{C}(8)$ (IIIв) [1].

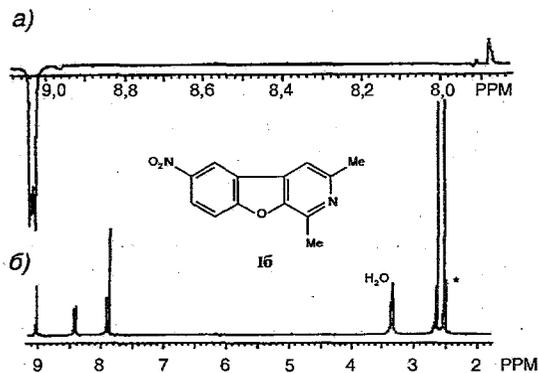
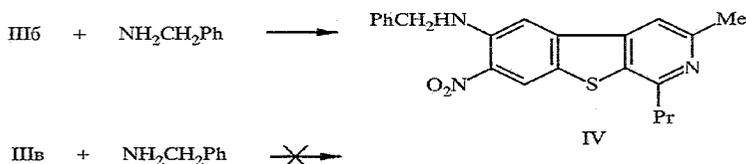


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 1,3-диметил-6-нитробензо [b] фуру [2,3-с] пиридина Ib:
 а — дифференциальный спектр ЯЭО; б — 1М спектр

Идентифицировать оба вещества удалось следующим образом: выделенные изомеры были введены в реакцию с бензиламином в ксилоле — прореагировавшее соединение было идентифицировано как 7-нитроизомер (IIIб), а непрореагировавшее — как 8-нитроизомер (IIIв).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H соединений Ia,б (растворитель ДМСО-D₆, внутренний стандарт ТМС) записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц), соединений IIIб,в и IV (растворитель хлороформ-D, внутренний стандарт ТМС) — на приборе Gemini-200 (200 МГц).

1-Пропил-3-метил-6-бензиламино-7-нитробензо[*b*]тиено[2,3-*c*]пиридин (IV). Смесь 0,08 г (0,25 ммоль) соединения IIIб, 0,14 г (1,25 ммоль) бензиламина в 10 мл *m*-ксилола кипятят в течение 8 ч. По окончании нагревания избыток растворителя отгоняют при пониженном давлении, к остатку добавляют 5 мл гексана и выпавший осадок пиридина IV отфильтровывают, промывают на фильтре гексаном и высушивают на воздухе. Перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,08 г (82%). *T*_{пл} 262...263 °С. Спектр ЯМР ¹H (хлороформ-D): 1,08 (3H, т, 1-CH₃(Pr)); 1,94 (2H, м, 1-CH₂(Pr)); 2,72 (3H, с, 3-CH₃); 2,94 (2H, с, CH₂(PhCH₂)); 3,17 (2H, т, 1-CH₂(Pr)); 7,22 (2H, д, *J* = 9,3 Гц, Ph); 7,27 (1H, с, 4-H); 7,35...7,55 (5H, м, 5,8-H₂, Ph); 8,83 м.д. (1H, с, NH). Найдено, %: С 67,54; Н 5,42; N 10,70; S 8,23. С₂₂H₂₁N₃O₂S. Вычислено, %: С 67,49; Н 5,41; N 10,73; S 8,19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толкунов С. В., Кальницкий М. Н., Дуленко В. И. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 706.
2. Толкунов С. В., Кальницкий М. Н., Лящук С. Н., Дуленко В. И. // ХГС. — 1994. — № 5. — С. 701.
3. Толкунов С. В., Кальницкий М. Н., Дуленко В. И., Лящук С. Н. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 694.
4. Roques V. P., Combrisson S., Oberlin R., Barbet J. // Tetrah. Lett. — 1974. — N 17. — P. 1641.
5. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. — М.: Мир, 1991. — 401 с.

Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Донецк 340114

Поступило в редакцию 10.04.97