

I, II a Ar = Ph, б Ar = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, в Ar = *p*-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, г Ar = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

4-Метил-2-(*n*-этоксифенил)-1,5-дигидро-1-азапирен (Iв). Растворяют 4,64 г (0,02 моль) соединения Iв в 30 мл уксусной кислоты и в атмосфере аргона прибавляют 2,86 г (0,02 моль) β-нафтиламина. Смесь выдерживают при комнатной температуре двое суток, выпавшие кристаллы азапирена Iв отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом и высушивают. Выход 7,30 г (95%). *T*<sub>пл</sub> 177...178 °С. ИК спектр: 3430 см<sup>-1</sup> (N—H). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,25 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, *J* = 7,0 Гц), 1,33 (3H, с, 4-Me), 3,40 (2H, с, CH<sub>2</sub> цикла), 3,92 (2H, к, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J* = 7,0 Гц), 6,14 (2H, м, Наром), 6,86 (3H, м, Наром), 7,30 (4H, м, Наром), 8,20 м. д. (1H, м, Наром).

Аналогично получают соединения IIа,б,г.

4-Метил-2-фенил-1,5-дигидро-1-азапирен (IIа). Выход 91%. *T*<sub>пл</sub> 184...185 °С. ИК спектр: 3430 см<sup>-1</sup> (N—H). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,33 (3H, с, 4-Me), 3,40 (2H, с, CH<sub>2</sub> цикла), 6,07 (2H, уш. с, Наром), 6,67 (1H, д, *J* = 8,0 Гц, Наром), 7,28 (6H, м, Наром), 8,20 м. д. (1H, м, Наром).

4-Метил-2-(*n*-метилфенил)-1,5-дигидро-1-азапирен (IIб). Выход 93%. *T*<sub>пл</sub> 152...153 °С. ИК спектр: 3430 см<sup>-1</sup> (N—H). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,30 (3H, с, 4-Me), 2,16 (3H, с, Me<sub>Ar</sub>), 3,36 (2H, с, CH<sub>2</sub> цикла), 6,04 (2H, уш. с, Наром), 6,64 (3H, м, Наром), 7,06 (4H, м, Наром), 8,20 м. д. (1H, м, Наром).

4-Метил-2-(*n*-хлорфенил)-1,5-дигидро-1-азапирен (IIг). Выход 96%. *T*<sub>пл</sub> 176...177 °С. ИК спектр: 3430 см<sup>-1</sup> (N—H). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,33 (3H, с, 4-Me), 3,36 (2H, с, CH<sub>2</sub> цикла), 6,00 (2H, м, Наром), 6,57 (1H, д, *J* = 8,6 Гц, Наром), 7,16 (6H, м, Наром), 8,16 м. д. (1H, м, Наром).

Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным.

Авторы выражают признательность ассоциации INTAS за финансовую поддержку настоящего исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я. // ЖОрХ. — 1970. — Т. 6. — С. 1565.
2. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М. // ХГС. — 1975. — № 5. — С. 670.
3. Цишчанка І. Р., Станішэўскі Л. С., Звонак А. М., Сыцін В. М. // Весці АН БССР. Сер. хім. наук. — 1977. — № 3. — С. 62.

А. М. Звонок

Белорусский государственный  
технологический университет, Минск 220630

Поступило в редакцию 26.06.95

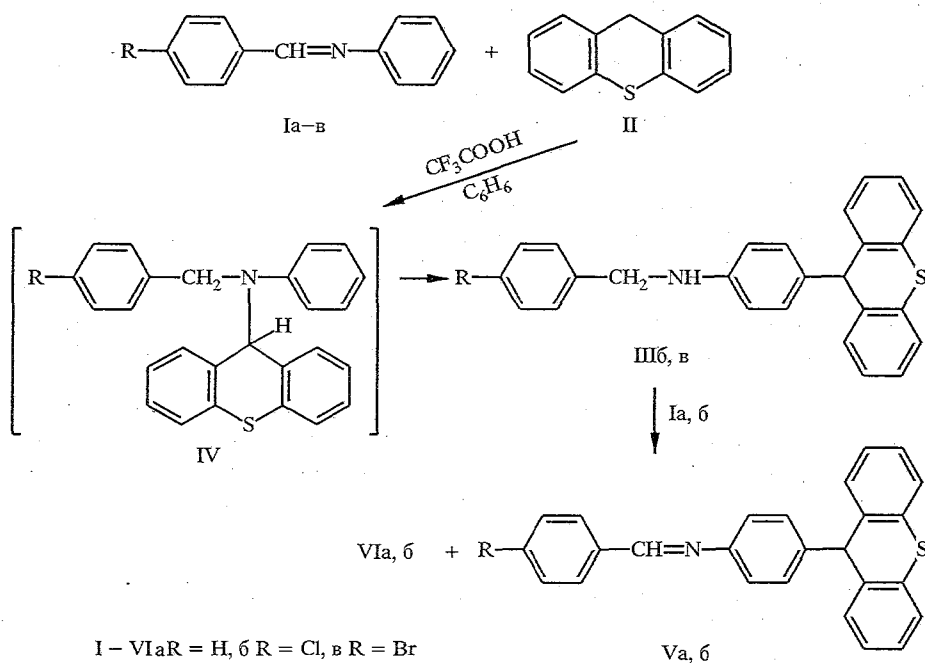
ХГС. — 1995. — № 7 — С. 1002

### ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ГЕТАРИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ ТИОКСАНТЕНОМ

Новый подход к синтезу гетариллированных анилинов состоит в попытке использовать для реакции с иминами вещества, водород которых склонен к гидридному переносу. Известно, что тиоксантен может принимать участие в реакции гидридного перемещения [1]. Методом электрохимического

окисления тиопирана показано, что его дегидрирование ( $-e$ ,  $-H^+$ ,  $-e$ ) эквивалентно отщеплению гидрид-иона [2].

Мы впервые установили возможность гетарилирования иминов с участием C—H водородоподвижного соединения — тиоксантена. Взаимодействием иминов Ia—в с тиоксантеном II получены N-арилметил-4-(тиоксантен-9-ил)анилины IIIб,в. Реакция, по-видимому, протекает с промежуточным участием N-арилметил-N-(тиоксантен-9-ил)анилина IV. Такое предположение основано на данных по изучению механизма электрофильного замещения катионов ксантилия и тиоксантилия ароматическими аминами [3], согласно которым *para*-гетарилированные анилины получают в результате изомеризации первоначально образующихся N-гетарилированных анилинов.



Так, раствор 10 ммоль имида Ib или Iv и 5...6 ммоль тиоксантена II в 15 мл  $CF_3COOH$  и 5 мл бензола кипятят 8 ч, растворитель удаляют, остаток экстрагируют пентаном и нейтрализуют 20% водным раствором  $NaOH$ , к образовавшемуся маслу добавляют эфир, получают:

N-(4-хлорбензил)-4-(тиоксантен-9-ил)анилин (IIIб,  $C_{26}H_{20}NCIS$ ). Выход 41%.  $T_{пл}$  154...155 °C (из эфира). ИК спектр (токий слой):  $3400\text{ см}^{-1}$  (N—H).  $R_f$  0,73 (Silufol UV-254, бензол). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ): 3,76 (1H, уш. с, NH), 4,14 (2H, с,  $CH_2$ ), 5,13 (1H, с, 9-H), 6,30...7,46 м. д. (16H, м, аром.). Соединение идентично полученному по методу [4];

N-(4-бромбензил)-4-(тиоксантен-9-ил)анилин (IIIв,  $C_{26}H_{20}NBrS$ ), выход 30%,  $T_{пл}$  160...161 °C (из бензола). ИК спектр (токий слой):  $3370\text{ см}^{-1}$  (N—H).  $R_f$  0,72 (Silufol UV-254, бензол). Спектр ПМР ( $C_6D_6$ ): 3,08 (1H, уш. с, NH), 3,57 (2H, с,  $CH_2$ ), 5,01 (1H, с, 9-H), 6,27...7,48 м. д. (16H, м, аром.).

При использовании имида Ia вместо ожидаемого амина IIIа выделен тиоксантенилированный имин Va, одним из объяснений образования которого может быть дегидрирование получающегося в процессе реакции амина IIIа избытком исходного азометина Ia. При реакции иминов Ib,в с ксантеном в случае перегрева реакционной массы возможно образование смеси соединений, например, IIIб и Vб, причем соотношение их меняется во времени в сторону образования имида Vб.

Действительно, полученные альтернативным способом [4] из перхлората тиоксантилия и соответствующих N-арилметиланилинов амины IIIа,б

дегидрируются имидами Ia,б в аналогичных условиях до соответствующих тиоксантенилированных иминов Va,б, азометины Ia,б при этом восстанавливаются до соответствующих N-арилметиланилинов VIa,б.

Так, раствор 20 ммоль N-бензилиденанилина Ia или Ib и 10 ммоль тиоксантена II в 25 мл CF<sub>3</sub>COOH и 25 мл бензола кипятят 48 ч, получают:

N-бензилиден-4-(тиоксантен-9-ил)анилин (Va, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>NS). Выход 14%. T<sub>пл</sub> 166...167 °C (бензол). Спектр ПМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 5,02 (1H, с, 9-H), 6,75...7,76 (17H, м, аром.), 7,92 м. д. (1H, с, CH=N). Проба смешения с образцом, полученным по методу [5], депрессии температуры плавления не дает;

N-(4-хлорбензилиден)-4-(тиоксантен-9-ил)анилин (Vб, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>NCIS). Выход 61%, T<sub>пл</sub> 171...172 °C (бензол). Спектр ПМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 5,03 (1H, с, 9-H), 6,72...7,41 (16H, м, аром.), 7,73 м. д. (1H, с, CH=N);

N-бензил-4-(тиоксантен-9-ил)анилин (IIIa, C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NS) получают по методу [4]. T<sub>пл</sub> 125...126 °C (бензол), R<sub>f</sub> 0,67 (Silufol UV-254, бензол). Спектр ПМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2,80 (1H, уш. с, NH), 3,72 (2H, с, CH<sub>2</sub>), 4,96 (1H, с, 9-H), 6,05...7,26 м. д. (17H, м, аром.).

Раствор 5 ммоль амина IIIa и 10 ммоль имида Ia в 5 мл CF<sub>3</sub>COOH и 5 мл бензола кипятят 15 ч, получают 48% имида Va. Образование N-бензиланилина (VIa) обнаружено с помощью спектров ПМР.

Данные элементного анализа соединений IIIa—в, Va,б соответствуют вычисленным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измаильский В. А., Иванов Г. Е., Давыдовская Ю. А. // ЖОХ. — 1973. — Т. 43. — С. 2503.
2. Берберова Н. Т., Блинохзатов А. Ф., Арчегова А. С., Климов Е. С., Шпакова А. В., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1991. — № 1. — С. 47.
3. Иванов Г. Е., Туров А. В., Павлок Г. В., Корнилов М. Ю. // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51. — С. 655.
4. Иванов Г. Е., Туров А. В., Корнилов М. Ю. // Укр. хим. журн. — 1988. — Т. 54. — С. 78.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. — М.: Химия, 1968. — С. 472.

Л. П. Юнникова

Пермская сельскохозяйственная академия  
им. Д. И. Прянишникова, Пермь 614000

Поступило в редакцию 02.12.94

ХГС. — 1995. — № 7 — С. 1003