

А. Н. Лыщиков, Я. С. Каюков, О. В. Пульхеровская,
А. Н. Васильев, О. Е. Насакин

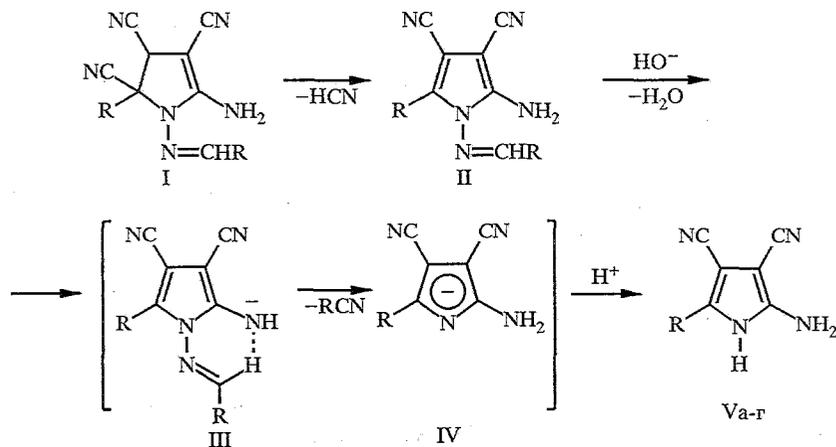
НИТРИЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В 2-АМИНО-1-(АРИЛ-МЕТИЛЕНАМИНО)-5-АРИЛ-3,4-ДИЦИАНОПИРРОЛАХ

При кипячении 2-амино-1-(арилметиленамино)-5-арил-3,4-дицианопирролов в ДМСО в присутствии щелочи происходит нитрильное расщепление связи N—N с образованием 2-амино-5-арил-3,4-дицианопирролов и соответствующего бензонитрила.

Азометиновые соединения при взаимодействии с 1,1,2,2-тетрацианоэтаном образуют N-замещенные производные пирролов [1, 2]. В то же время синтез этим методом N-незамещенных соединений невозможен из-за неустойчивости соответствующих иминов, однако упомянутые производные могут представлять интерес для дальнейшего использования, так как существует возможность получения на их основе гликозидов и конденсированных систем пирролопиримидиновой структуры.

Под действием щелочей пирролы подвергаются нитрильному расщеплению по связи N—N [5]. Наличие в 2-амино-1-(арилметиленамино)-5-арил-3,4-дицианопирролах II, синтезированных взаимодействием 1,1,2,2-тетрацианоэтана с азинами альдегидов [2], аналогичного структурного фрагмента позволило предположить возможность такого расщепления и использования его для синтеза указанных NH-пирролов. Это предположение основывается на данных масс-спектрометрии рассматриваемых пирролов, в которых основным каналом фрагментации является также расщепление связи N—N [4].

Для исследования аминонитрильного расщепления исходные арилзамещенные пирролы I были синтезированы взаимодействием 1,1,2,2-тетрацианоэтана с азинами ароматических альдегидов по методике [2]. Кипячением в ДМФА они были переведены в пирролы II. Ароматические производные II более устойчивы, чем алкилзамещенные, выдерживают длительное кипячение в таком высококипящем растворителе, как ДМСО, однако в присутствии щелочи кипячение 1...2 ч приводит к их полному превращению в 2-амино-5-арил-3,4-дицианопирролы Va—г.



I, II, Va R = C₆H₅; б R = 2-Fu; в R = 3-O₂NC₆H₄; г R = 4-HOC₆H₄

Характеристики соединений Ib,г, IIв,г, Va—г

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °C	ИК спектр, см ⁻¹	Выход, %
		C	H	N			
Iв	C ₂₀ H ₁₂ N ₈ O ₄	<u>56.15</u> 56,08	<u>2.89</u> 2,82	<u>26.07</u> 26,16	165...167 разл.	3440...3220, 1640 (NH ₂), 2205, 2265 C≡N), 1615 (C=N)	96
Iг	C ₂₀ H ₁₄ N ₆ O ₂	<u>64.95</u> 64,86	<u>3.87</u> 3,81	<u>22.53</u> 22,69	154...156 разл.	3450...3190, 1650 (NH ₂), 2260, 2270 (C≡N), 1615 (C=N)	40
IIв	C ₁₉ H ₁₁ N ₇ O ₄	<u>56.97</u> 56,86	<u>2.84</u> 2,76	<u>24.29</u> 24,43	224...225	3330...3140, 1650 (NH ₂), 2200, 2230 (C≡N), 1615 (C=N)	72
IIг	C ₁₉ H ₁₃ N ₅ O ₂	<u>66.59</u> 66,47	<u>3.88</u> 3,82	<u>20.25</u> 20,40	246...247	3470...3260, 1630 (NH ₂), 2205, 2235 (C≡N), 1605 (C=N)	55
Va	C ₁₂ H ₈ N ₄	<u>69.29</u> 69,22	<u>3.92</u> 3,87	<u>26.79</u> 26,91	276...277	3455...3240, 1630 (NH ₂), 2230 (C≡N), 3200 (N—H)	56
Vб	C ₁₀ H ₆ N ₄ O	<u>60.73</u> 60,61	<u>3.12</u> 3,05	<u>28.15</u> 28,27	255...256	3450...3245, 1630 (NH ₂), 2230 (C≡N), 3200 (N—H)	65
Vв	C ₁₂ H ₇ N ₅ O ₂	<u>56.99</u> 56,92	<u>2.85</u> 2,79	<u>27.54</u> 27,66	287...288	3450...3230, 1625 (NH ₂), 2225 (C≡N), 3200 (N—H)	60
Vг	C ₁₂ H ₈ N ₄ O	<u>64.37</u> 64,28	<u>3.51</u> 3,60	<u>24.87</u> 24,99	289...290	3450...3240, 1635 (NH ₂), 2230 (C≡N), 3200 (N—H)	52

Под действием щелочи, вероятно, происходит отрыв протона с образованием N-аниона III, который превращается в пиррол V за счет расщепления связи N—N и переноса протона с промежуточным образованием аниона IV.

Наличие электроноакцепторных групп в ароматическом заместителе, в значительной степени стабилизирующих анион III, способствует более быстрому протеканию реакции — процесс расщепления пирролов II происходит практически в два раза быстрее, а факт невозможности подобного расщепления в 1,2-ди(бензилиденамино)-3,4-дициано-5-фенилпирроле в аналогичных условиях подтверждает, что отрыв протона происходит от аминогруппы. Выделяющийся при образовании пиррола Va бензонитрил был идентифицирован хроматографически в дистилляте после отгонки из реакционной массы части растворителя.

В ИК спектрах (таблица) соединений V появляется широкая полоса валентных колебаний пиррольной связи N—H при 3200 и отсутствует полоса поглощения связи C=N в области 1605...1615 см⁻¹. Кроме того, структура пирролов V подтверждается встречным синтезом соединения Va, полученного гидролизом 2-(N-бензилиденамино)-5-фенил-3,4-дицианопиррола [5]. Образцы, синтезированные разными методами, имеют идентичные ИК спектры, а проба смешения не дает депрессии температуры плавления.

Таким образом, нагревание 2-амино-1-(арилметиленамино)-5-арил-3,4-дицианопирролов в ДМСО в присутствии щелочи позволило осуществить в них нитрильное расщепление с образованием N-незамещенных 2-амино-5-арил-3,4-дицианопирролов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление в УФ свете и параамиода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Хроматографические работы проводились на приборе ЛХМ-8МД, детектор по теплопроводности, колонка 3000 × 3 мм, заполненная хроматоном N—AW—DMCS, жидкая фаза — силикон ХЕ-60 5%, температура колонки 120 °С, газ-носитель—гелий (40 мл/мин).

2-Пирролины I и пирролы II получены по методике работы [2]. Характеристики синтезированных соединений Iв, г и IIв, г представлены в таблице.

2-Амино-5-арил-3,4-дицианопирролы Va—г. Смесь 1 ммоль соединения II и 0,01 г (0,25 ммоль) гидроксида натрия в 5...8 мл ДМСО кипятят 1...2 ч. После этого реакцию массу подкисляют избытком уксусной кислоты, разбавляют насыщенным раствором хлорида натрия. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Заблоцкая М. Ю. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1062.
2. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Заблоцкая М. Ю. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1067.
3. Иоффе Б. В., Зеленина Н. Л. // ЖОрХ. — 1968. — Т. 4. — С. 1558.
4. Терентьев П. Б., Насакин О. Е., Алексеев В. В., Каландаршвили А. Г., Кавиладзе М. Ш. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1071.
5. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 42.

Чувашский государственный университет
им. И. Н. Ульянова,
Чебоксары 428015, Россия
e-mail: anatoly5@chuvsu.ru

Поступило в редакцию 03.08.98