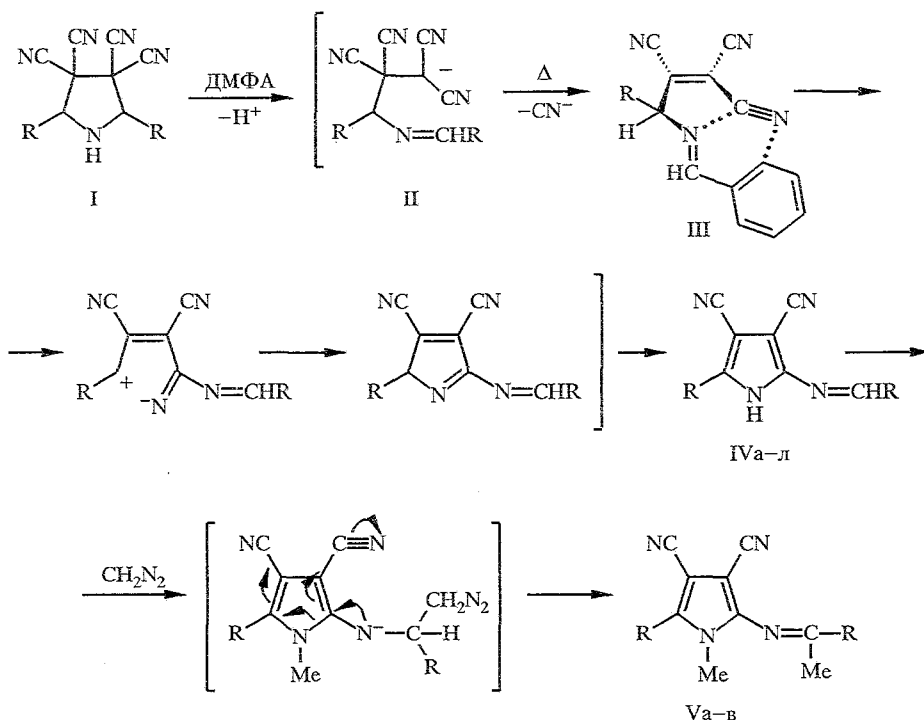


О. Е. Насакин, А. Н. Лыщиков, П. М. Лукин, А. Х. Булай

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА  
2,5-ДИАРИЛ-3,3,4,4-ТЕТРАЦИАНОПИРРОЛИДИНОВ**

Показано, что кратковременное кипячение растворов 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопиirroлидинов в ДМФА приводит к перегруппировке в 5-арил-2-(N-арилденамино)-3,4-дицианопирролы, которые метилируются диазометаном как по связи NH, так и по атому углерода азометинового фрагмента.

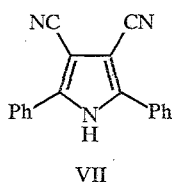
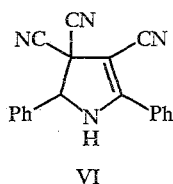
Исходя из анализа масс-спектров 2,5-дизамещенных 3,3,4,4-тетрацианопиirroлидинов I [1] мы предположили возможность легкого элиминирования ими цианистого водорода с образованием 2,5-замещенных 3,4-дицианопирролов. Известно, что 2-амино-3,4-дицианопирролы получают из соответствующих 2-пирролинов кипячением в ДМФА [2, 3]. Однако при кратковременном кипячении пиirroлидинов I в ДМФА неожиданно образуются 2-(N-арилденамино)-5-арил-3,4-дицианопирролы IVa—л.



Исходя из строения дицианопирролов IV можно сделать следующее предположение о ходе протекания процесса. Перегруппировка начинается, по-видимому, с раскрытия цикла по связи C(2)—C(3). В дальнейшем при повышении температуры происходит термическое элиминирование молекулы цианистого водорода с образованием линейной сопряженной структуры III, в которой возможна миграция иминного фрагмента [4] к электрофильному атому углерода приближенной нитрильной группы дицианометиленового звена с последующей циклизацией в пиррол IV. Определяющим для такой миграции, по-видимому, является [4 + 2]-взаимодей-

ствии, в котором участвует и ароматический заместитель. В пользу этого свидетельствует то, что не удается провести такое превращение 2,5-диалкил-3,3,4,4-тетрацианопирролидинов.

Дополнительным свидетельством предложенной схемы являются два фактора: возможность раскрытия пирролидинового цикла I в ДМФА [5] и образование 2,5-дифенил-3,4-дицианопиррола (VII) из 2,5-дифенил-3,4,4-трициано-2-пирролина (VI) при кипячении в ДМФА. Эти данные указывают на то, что процесс, вероятнее всего, начинается с раскрытия цикла с последующим элиминированием молекулы HCN.



Пиррол VII из 2-пирролина VI [1] получен с выходом 74%, причем продукта перегруппировки в реакционной массе обнаружено не было. Ароматизация здесь происходит путем элиминирования молекулы HCN без раскрытия цикла.

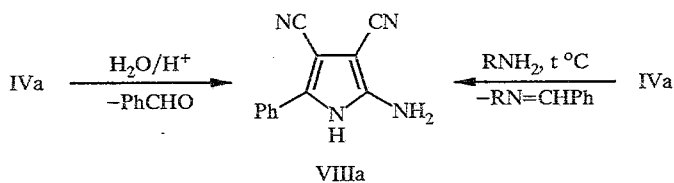
Обнаруженная нами кольчато-цепная таутомерия пирролидинов I в растворе в присутствии основания или в чистом ДМФА [5] также говорит о возможности протекания процесса через раскрытую форму II. Эта реакция очень чувствительна к примесям в растворителе. Так, наличие воды в ДМФА снижает выход соединений IV.

В ИК спектрах соединений IVa—л (табл. 2) наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний сопряженных цианогрупп в области 2250...2225 и уширенная полоса поглощения NH связи при 3370...3200 см<sup>-1</sup>. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C пиррола IVa помимо сигналов атомов углерода гетероцикла и цианогрупп наблюдается сигнал в области 163,68 м. д., характерный для атома углерода связи C=N.

Т а б л и ц а 1

Свойства соединений IVa—л, Va—в, VII, VIIIa—в

Соединение	Брутто-формула	T <sub>пл</sub> , °C	R	Выход, %
IVa	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	257...258	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	37
IVб	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	150...151	2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	11
IVв	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	253...254	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62
IVг	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	229...230	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	19
IVд	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	282...283	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	39
IVе	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	214...215	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37
IVж	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	145...146	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40
IVи	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	204...205	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	31
IVк	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	296...297	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	39
IVл	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	152...153	3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37
Va	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	204...205	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47
Vб	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	237...238	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37
Vв	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	229...230	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23
VII	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	282...283	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	37
VIIIa	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	263...264	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71
VIIIб	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> BrN <sub>4</sub>	321...323 (с разл.)	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58
VIIIв	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	261...262 (с разл.)	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68



Химическим доказательством структуры соединений IV служит также гидролиз с образованием 2-аминопиррола VIII.

Выделяющийся бензальдегид был идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона. В ИК спектре соединения VIII по сравнению с исходным пирролом IVa появляются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний группы NH при 3455...3250 и 1690  $\text{см}^{-1}$ , характерные для енаминонитрильного фрагмента. Данные спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  согласуются со структурой VIII. В спектре наблюдаются сигналы при 72 и 149 м. д., характерные для атомов углерода в пиррольных системах с енаминонитрильными фрагментами.

Более удобным способом синтеза 2-аминопирролов VIII является переаминирование карбонильной компоненты в соединениях IV. При нагревании их в анилине или в изопропиловом спирте в присутствии первичного алифатического амина с хорошими выходами образуются пирролы VIIIa—в.

В процессе изучения свойств пирролов IV было найдено, что метилирование их диазометаном протекает не только по фрагменту NH пиррольного цикла, но и по  $sp^2$ -гибридизованному углероду азометинового заместителя с образованием диметильных производных Va—в.

Во всех известных примерах [6, 7] C-алкилирование диазометаном реализуется, если промежуточный карбанион (карбанион, образующийся за счет взаимодействия  $\text{CH}_2\text{N}_2$  с  $\pi$ -системой) эффективно стабилизируется за счет электроотрицательных заместителей, делокализации  $\pi$ -электронной плотности в ароматическом фрагменте и реализации  $n-\pi^*$  взаимодействия с низколежащими по энергии соседними вакантными орбиталями. Эти же причины обуславливают и стабилизацию аниона, предшествующего диметильному производному V.

По сравнению с ИК спектрами исходных пирролов IV в спектрах метилированных аналогов (табл. 2) исчезают полосы поглощения валентных колебаний связи NH. В спектре ПМР кроме атомов водорода ароматических колец (8,22...7,62) имеются два сигнала при 3,55 (3H, N—CH<sub>3</sub>) и 2,66 м. д. (3H, N=C—CH<sub>3</sub>). Из-за плохой растворимости соединений V не удалось получить качественного спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Данные рентгеноструктурного исследования соединения Va приведены в работе [8].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление в УФ свете и парами йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  получены на спектрометре Bruker WH-90 при рабочей частоте 22,63 МГц. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker WP-200 SY, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе MS 25 PFA KRATOS методом прямого ввода вещества в ионный источник при энергии ионизации 50 эВ.

2-(N-Арилиденамино)-5-арил-3,4-дицианопирролы (IVa—л). Суспензию 10 ммоль 2,5-диарил-3,3,4,4-тетрацианопирролидина (I) в 5...8 мл обезвоженного ДМФА при перемешивании нагревают до кипения и кипятят 1 мин. После охлаждения полученного раствора отфильтровывают выпавший осадок, промывают его изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из метилцеллозоля. Для выделения соединений IVб, г, л реакционную массу после охлаждения разбавляют сначала 10 мл изопропилового спирта, затем 10 мл воды. Перекристаллизацию проводят из ацетонитрила или из изопропилового спирта. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

## ИК и масс-спектры пирролов IV, V, VII, VIII

Соединение	ИК спектр, см <sup>-1</sup>			Масс-спектр*, m/z (относительная интенсивность, %)
	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	
IVa	3230	2238, 2248	1610	—
IVб	3370	2210, 2235	1650	—
IVв	3200	2225, 2240	1605	356(100), 355(13), 325(21), 324(51), 222(6), 178(21), 152(9), 129(8), 117(10), 103(15), 77(18)
IVг	3330	2235, 2250	1625	364(100), 363(11), 329(60), 294(22), 226(6), 201(6), 199(13), 192(18), 165(19), 164(18), 89(30)
IVд	3225	2245	1603	332(100), 331(29), 306(7), 237(4), 210(8), 183(17), 166(7), 122(11), 108(15), 107(16), 95(12)
IVе	3260	2235, 2245	1608	324(100), 323(23), 309(13), 298(4), 206(4), 179(7), 118(6), 103(5), 91(11), 89(4), 77(7)
IVж	3300	2210, 2235	1650	—
IVи	3215	2225, 2240	1610	324(100), 323(26), 309(17), 298(12), 206(13), 179(13), 152(13), 129(13), 118(19), 103(28), 89(12)
IVк	3250	2210, 2235	1650	454(100), 453(60), 374(6), 359(24), 294(8), 267(13), 207(6), 164(12), 89(15), 69(11), 55(20)
IVл	3235	2238	1610	—
Va	—	2233	1615	324(100), 310(15), 206(12), 165(22), 118(11), 104(9), 103(34), 77(67), 69(27), 57(28), 55(16)
Vб	—	2230	1615	360(100), 346(30), 183(15), 122(8), 121(22), 109(11), 101(11), 95(18), 69(33), 57(18), 55(19)
Vв	—	2233	1605	384(13), 370(100), 355(13), 185(18), 134(13), 121(15), 111(17), 97(35), 95(27), 69(73), 55(92)
VII	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)
VIIIa	3460, 3350, 3260, 3190	2230	$\delta_{\text{NH}}$ 1635	208(100), 192(10), 180(13), 164(11), 139(6), 104(41), 103(14), 69(9), 77(40), 63(8), 51(21)
VIIIб	3455, 3330, 3245, 3205, 3190	2235, 2220	1630	—
VIIIв	3455, 3335, 3250, 3200	2225, 2220	1630	—

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

IVa (ДМСО): 147,09 (C<sub>2</sub>), 90,83 (C<sub>3</sub>), 87,91 (C<sub>4</sub>), 138,7 (C<sub>5</sub>), 163,68 (HC = N), 113,83, 114,67 м. д. (C≡N).

2-(1-Арилэтилиденамино)-5-арил-1-метил-3,4-дицианопирролы (Va—Vв). Через суспензию 10 ммоль исходного пиррола IV в 20 мл диоксана пропускают при перемешивании слабый ток диазометана. При этом происходит постепенное растворение исходного вещества, а затем выпадает осадок. Прекращают подачу диазометана и перемешивают еще 10 мин. Затем охлаждают

водой, отфильтровывают осадок, промывают изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из метилцеллозоля.

**2,5-Дифенил-3,4-дицианопиррол (VII).** Раствор 2,96 г (10 ммоль) 2,5-дифенил-3,4,4-трициано-2-пирролина в 10 мл ДМФА кипятят 1 мин. После охлаждения добавляют 4 мл воды и 4 мл изопропилового спирта. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом и перекристаллизовывают из метилцеллозоля, сушат, получают 2 г (74%) пиррола VII с  $T_{пл}$  281...282 °С. Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО): 141,43 ( $C_{(2)(5)}$ ), 92,66 ( $C_{(3)(4)}$ ), 114,78 м. д. ( $C \equiv N$ ).

**2-Амино-5-фенил-3,4-дицианопиррол (VIIIa).** К суспензии 1 г (3,3 ммоль) пиррола IVa в смеси 50 мл воды и 25 мл изопропилового спирта добавляют 1 мл 60% серной кислоты и кипятят 10 мин. Затем отгоняют изопропиловый спирт и перегонкой с паром выделяющийся бензальдегид. После отгонки всего бензальдегида фильтруют реакционную смесь в горячем виде от нерастворившегося остатка. Фильтрат охлаждают, отфильтровывают выделившийся осадок, промывают водой и дважды перекристаллизовывают из смеси изопропиловый спирт—вода, 1 : 1, или из уксусной кислоты, сушат, получают 0,5 г (71%) вещества с  $T_{пл}$  263...264 °С.

**2-Амино-5-арил-3,4-дицианопирролы (VIIIa—в).** К суспензии 10 ммоль исходного пиррола IV в 15 мл изопропилового спирта приливают 2...3 мл 30% водного раствора метиламина. Полученную смесь кипятят 1...2 мин. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную массу добавляют 10...15 мл воды и подкисляют уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водным изопропиловым спиртом (1 : 1) и перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГК РФ по высшему образованию, научно-техническая программа «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-22). Руководитель НТП «ТОС» академик Зефирова Н. С.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насакин О. Е., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Булай А. Х. // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 353.
2. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Промоненков В. К., Белов Ю. П., Булай А. Х., Сильвестрова С. Ю. // ХГС. — 1981. — № 3. — С. 402.
3. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Терентьев П. Б., Булай А. Х., Заболоцкая М. Ю. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1062.
4. Марч Дж. Органическая химия / Пер. с англ. М. А. Родкина и З. Е. Самойловой. — М.: Мир, 1988. — Т. 4. — С. 110.
5. 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.
6. Bastus J. B. // Tetrah. Lett. — 1963. — N 15. — P. 955.
7. Dean F. M., Johnson R. S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. — 1981. — N 1. — P. 224.
8. Прохоров А. И., Золотой А. Б., Лыщиков А. Н., Лукин П. М., Насакин О. Е., Атовмян Л. О. // Журн. структурн. химии. — 1991. — Т. 32. — С. 108.