ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1283—1287

О. А. Ракитин, В. А. Огурцов, Е. А. Хайбуллина,
Т. И. Годовикова, Л. И. Хмельницкий

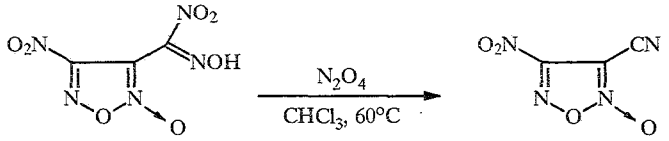
РЕАКЦИЯ ФУРОКСАННИТРОЛОВЫХ КИСЛОТ С ЧЕТЫРЕХОКИСЬЮ АЗОТА

Исследована реакция фуроксаннитроловых кислот с N_2O_4 и показано, что основным направлением этой реакции является образование соответствующих нитрилоксидов с последующими их превращениями.

В предыдущем сообщении [1] описан синтез фуроксаннитроловых кислот: 4-нитрофуроксан-3-нитроловой кислоты (I), фуроксан-3,4-динитроловой кислоты (II) и фуроксан-4-нитроловой кислоты (III). Продолжая работу, мы изучили реакционную способность этих соединений. Известно, что образование новых гетероциклических структур исходя из нитроловых кислот включает стадию отщепления HNO_2 и образование нитрилоксида, который далее взаимодействует с соединениями, содержащими кратные связи C ≡ C [2], C ≡ N [3], N=N [4]. Поэтому в первую очередь была изучена возможность отщепления HNO_2 от кислот I—III.

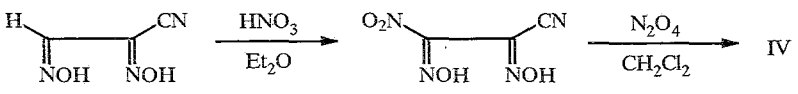
Известно, что для отщепления HNO_2 от нитроловых кислот и их превращения в нитрилоксиды, как правило, достаточно слабого нагревания [5]. Однако оказалось, что кислоты I и II являются довольно стабильными веществами и лишь частично разлагаются при кипячении их в $CHCl_3$ или CH_3CN. Более тщательное исследование этой реакции показало, что нитрующие и окислительные агенты (в частности, окислы азота) увеличивают скорость разложения фуроксаннитроловых кислот. Поэтому мы более подробно изучили реакцию соединений I—III с N_2O_4 (см. таблицу). Ранее было показано, что в случае арилнитроловых кислот эта реакция приводит к арилтринитрометанам [6].

Нами установлено, что взаимодействие нитроловой кислоты I с N_2O_4 в $CHCl_3$ при 60 °С неожиданно приводит к 4-нитро-3-цианфуроксану (IV):



I IV

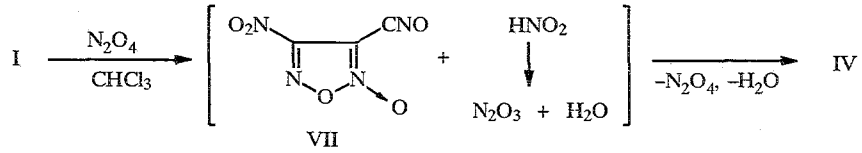
Такое превращение нитроловой группировки в нитрильную ранее известно не было. Поэтому для доказательства строения соединения IV мы провели его встречный синтез исходя из цианглиоксима (V) через нитропроизводное (VI) по схеме, аналогичной получению 4-нитро-3-хлорфуроксана [7]:



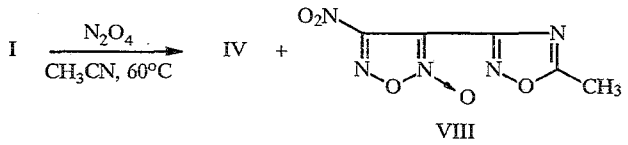
V VI

Строение синтезированного продукта было доказано с помощью данных элементного анализа, ИК, масс- и ЯМР спектров. Он оказался идентичен соединению IV, полученному из кислоты I.

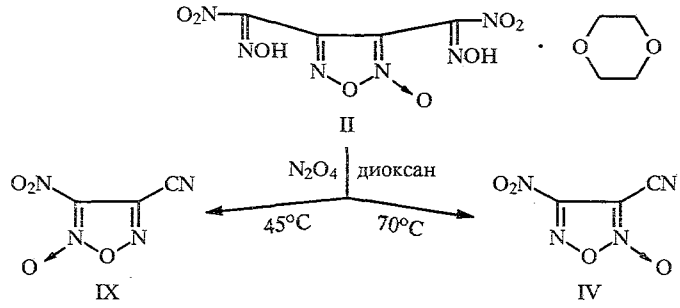
Превращение нитроловой группировки в цианогруппу происходит через промежуточное образование нитрилоксида (VII), протекающее обычно с отщеплением HNO_2. Последняя поставляет N_2O_3, который отнимает от соединения VII атом кислорода, давая нитрил, как это описано нами ранее для других нитрилоксидов [8]:



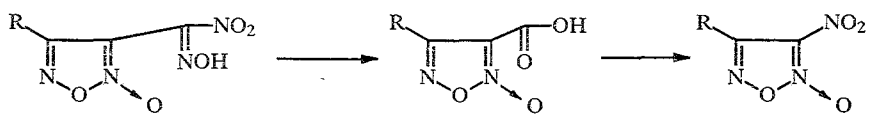
Для доказательства существования нитрилоксида VII в реакционной среде мы провели реакцию кислоты I с N_2O_4 в CH_3CN. Действительно, из реакционной смеси наряду с нитрилом IV был выделен 4-нитро-3-(5-метил-1,2,4-оксадиазолил-3)фуроксан (VIII), который является продуктом взаимодействия нитрилоксида VII с CH_3CN:



Исследование реакции фуроксандинитроловой кислоты II с N_2O_4 показало, что результат реакции зависит от температуры. Так, при 45 °C образуется 3-нитро-4-цианфуроксан (IX), а при 70 °C — его более устойчивый изомер IV, в который, по-видимому, переходит первоначально образующийся фуроксан IX:



Замена группировки нитроловой кислоты в положении 4 на цианогруппу происходит аналогично описанной выше на примере соединения I. Превращение этого заместителя в положении 3 фуроксанового цикла в нитрогруппу протекает, по-видимому, путем реакции деструктивного (или заместительного) нитрования фуроксанкарбоновых кислот. Последние могут получаться в результате окислительного дезоксимирования, как это описано на примере алканнитроловых кислот [9]:

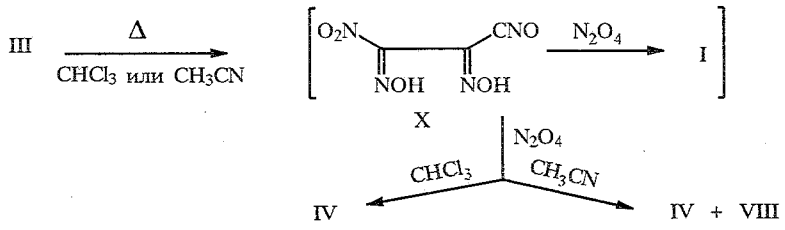


Взаимодействие фуроксаннитроловых кислот I—III с N_2O_4

Исходное соединение	Условия реакции			Результаты реакции		
	Растворитель	T, °C	Время, ч	Продукт	R_f	Выход, %
I	$CHCl_3$	60	6	IV	0,20	28
	CH_3CN	60...70	4	IV	0,20	14
				VIII	0,11	35
II	Диоксан	45	2	IX	0,20	35
	Диоксан	70	6	IV	0,20	27
III	$CHCl_3$	60	6	IV	0,20	26
	CH_3CN	60	7	IV	0,20	7
				VIII	0,11	19

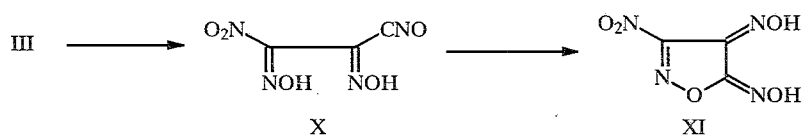
При взаимодействии фуроксан-4-нитроловой кислоты III с N_2O_4 нами были выделены те же продукты, что и в случае кислоты I: нитрил IV (при проведении реакции в $CHCl_3$) или смесь соединений IV и VIII (при реакции в CH_3CN).

По-видимому, превращения протекают следующим образом: сначала кислота III размыкается, образуя нитрилоксид X, который, взаимодействуя с N_2O_4, переходит в нитрофуроксаннитроловую кислоту I, как это описано ранее для других α-оксиминонитрилоксидов [10], а получающаяся кислота I реагирует с N_2O_4 аналогично описанному выше:



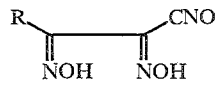
Для фиксации нитрилоксида X в реакционной среде нами проведено изучение изомеризации кислоты III в растворе CH_2Cl_2. В ИК спектре этого раствора появляется полоса 2295 $см^{-1}$ ($\nu_{C=N-O}$), свидетельствующая о наличии нитрилоксида X, интенсивность которой растет в течение часа. Кроме того, постепенно исчезает полоса 1635 $см^{-1}$, соответствующая валентному колебанию C=N фуроксанового цикла. Происходящее в растворе постепенное исчезновение нитрилоксида X значительно ускоряется при добавлении небольшого количества H_2O. Таким образом, в растворе органического растворителя кислота III изомеризуется в нитрилоксид X. Последний в присутствии N_2O_4 далее переходит в оксид I.

Если изомеризацию соединения III проводить в отсутствие N_2O_4, то происходит внутримолекулярная циклизация образующегося оксида X в новый изоксазольный цикл (соединение XI): наиболее высокий выход последнего достигается при проведении реакции в воде:



В литературе описаны два оксима ряда изоксазола: 4,5-ди(гидроксимино)изоксазол [11] и 3-гидроксиминометил-4,5-ди(гидроксимино)изо-

ксазол [12]. В обоих случаях для получения этих соединений предполагается механизм, включающий стадии образования и внутримолекулярной циклизации α,β-ди(гидроксимино)пропионитрилоксидов:



R = H [11], R = CH=NOH [12]

В нашем случае впервые удалось зафиксировать образование аналогичного нитрилоксида X и доказать, что он является промежуточным продуктом в синтезе ди(гидроксимино)изоксазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord в таблетках KBr, масс-спектры — на приборе Varian CH-6. Спектры ЯМР ^1H, ^{13}C получены на приборе Bruker AM-300 (300 и 75,5 МГц соответственно) в $(CD_3)_2CO$, внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены на столике типа Boetius со скоростью нагрева 4 °С в минуту вблизи точки плавления.

Для соединений IV, VIII, IX, XI данные элементного анализа на C, H, N соответствуют расчетным.

Реакции фуроксаннитроловых кислот с N_2O_4 (общая методика). К раствору 4 ммоль нитроловой кислоты или комплекса фуроксан-3,4-динитроловой кислоты с диоксаном II в 10 мл растворителя, указанного в таблице, прибавляют по каплям раствор 1,4 мл (24 ммоль) N_2O_4 в 10 мл того же растворителя. Смесь выдерживают (температура и продолжительность указаны в таблице), затем растворитель упаривают, к остатку добавляют 50 мл CH_2Cl_2, промывают водой и высушивают над $MgSO_4$. После упаривания растворителя остаток хроматографируют на колонке с силикагелем L 40/100 (элюент CCl_4—$CHCl_3$, 2 : 1).

4-Нитро-3-цианфуроксан (IV, $C_3N_4O_4$). $T_{пл}$ 48...49 °С. ИК спектр: 2265 (C≡N), 1675 (C=N), 1590 и 1363 (NO_2) $см^{-1}$. M^+ 156. Спектр ЯМР ^{13}C: 95,0 (C—CN), 104,7 (C=N), 157,6 (C—NO_2) м. д.

4-Нитро-3-(5-метил-1,2,4-оксадиазолил-3)фуроксан (VIII, $C_5H_3N_5O_5$). $T_{кип}$ 112 °С/10 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5341. ИК спектр: 1650 (C=N), 1575 и 1335 (NO_2) $см^{-1}$. M^+ 213. Спектр ПМР: 2,72 (CH_3) м. д.

3-Нитро-4-цианфуроксан (IX, $C_3N_4O_4$). $T_{пл}$ 50...52 °С. ИК спектр: 1675 (C=N), 1560 и 1350 (NO_2) $см^{-1}$. M^+ 156. Спектр ЯМР ^{13}C: 106,7 (C=N), 126,5 (C—NO_2), 130,3 (C—CN) м. д.

Нитроцианглиоксим (VI, $C_3H_2N_4O_4$). К суспензии 2,34 г (20 ммоль) цианглиоксима [13] в 50 мл Et_2O при перемешивании прибавляют по каплям 11 мл (50 ммоль) 25% HNO_3. Через 3 ч органический слой отделяют, промывают водой, высушивают над $MgSO_4$. Далее растворитель отгоняют, к остатку добавляют 5 мл CF_3COOH. Выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают холодной CF_3COOH и высушивают. Получают 0,95 г (30%) VI. $T_{пл}$ 55...56 °С. ИК спектр: 3450 (OH), 2260 (C≡N), 1665 (C=N), 1590 и 1360 (NO_2) $см^{-1}$.

Окисление оксима VI. К суспензии 0,3 г (1,9 ммоль) оксима VI в 7 мл CH_2Cl_2 прибавляют по каплям при перемешивании раствор 0,25 мл (4 ммоль) N_2O_4 в 4 мл CH_2Cl_2. Далее через 2 ч растворитель отгоняют, к остатку добавляют 15 мл H_2O и экстрагируют CH_2Cl_2. Экстракт высушивают над $MgSO_4$ и после отгонки растворителя получают 0,28 г (94%) фуроксана IV, $T_{пл}$ 48...49 °С.

Диоксим 3-нитроизоксазол-4,5-диона (XI, $C_3H_2N_4O_5$). К раствору 0,7 г (4 ммоль) кислоты III в 10 мл CH_2Cl_2 приливают при перемешивании 2 мл воды. Далее через 3 ч водный слой отделяют, экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, высушивают над $MgSO_4$. После упаривания растворителя получают 0,67 г (96%) диоксима XI. $T_{пл}$ 126 °С. ИК спектр: 3270 (OH), 1545 и 1388 (NO_2) $см^{-1}$. M^+ 174. Спектр ПМР: 6,43 (OH) м. д. Спектр ЯМР ^{13}C: 161,76 (C—NO_2), 149,17 (O—C=NOH), 134,73 (C=NOH) м. д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ракитин О. А., Хайбуллина Е. А., Годовикова Т. И., Огурцов В. А., Хмельницкий Л. И.* // ХГС.— 1993. — № 8. — С. 1117.
2. *Quilico A., Simonetta M.* // Gazz. Chim. Ital. — 1946. — Vol. 76. — P. 200.
3. *Beikert E., Kossel H.* // Ann. — 1963. — Bd 662. — S. 93.

4. *Maffei S., Beffinetti G. F.* // Ann. Chim. (Rome). — 1956. — Vol. 46. — P. 812.
5. *Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И.* // Химия фуроксанов. Строение и синтез. — М.: Наука, 1981. — С. 160.
6. *Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Лебедев О. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1960. — С. 2019.
7. *Ракитин О. А., Огурцов В. А., Стреленко Ю. А., Годовикова Т. И., Хмельницкий Л. И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — С. 1020.
8. *Ракитин О. А., Огурцов В. А., Годовикова Т. И., Хмельницкий Л. И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — С. 1623.
9. *Godt Jr. H., Quinn J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 1461.
10. *Ракитин О. А., Огурцов В. А., Годовикова Т. И., Хмельницкий Л. И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — С. 1620.
11. *DeSarlo F., Guarna A., Brandi A., Goti A.* // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 5181.
12. *Grundmann Ch., Nickel G. W., Bansal R. K.* // Ann. — 1975. — S. 1029.
13. *Longo G.* // Gazz. chim. Ital. — 1932. — Vol. 62. — P. 873.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913

Поступило в редакцию 29.06.93