

И. Г. Абрамов, А. В. Смирнов, М. Б. Абрамова,
С. А. Ивановский, В. В. Плахтинский

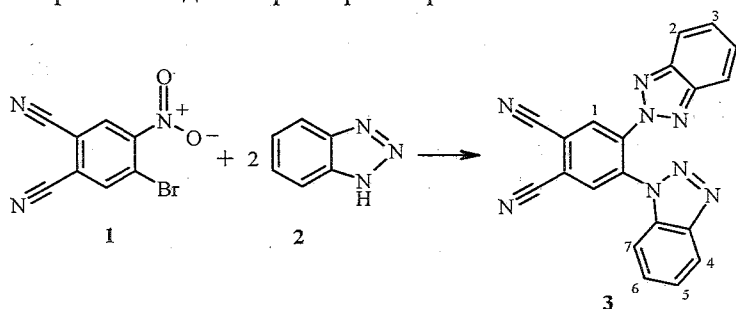
СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 4-БРОМ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛА

При взаимодействии 4-бром-5-нитрофталонитрила в присутствии оснований с ароматическими и гетероциклическими N- и O-нуклеофилами происходит последовательное замещение атома брома и нитрогруппы, приводящее к соответствующим гетероциклическим системам, не описанным ранее в литературе.

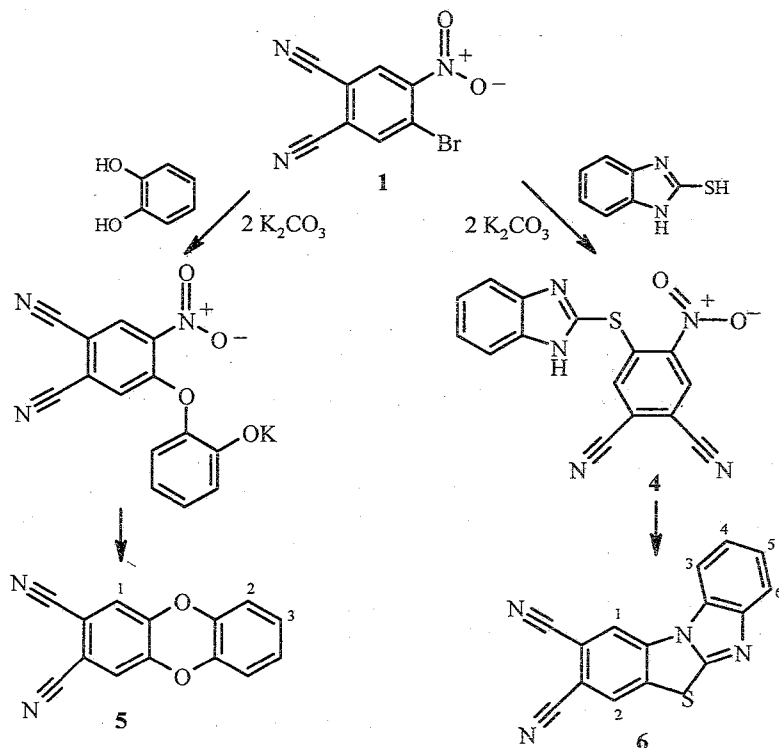
Ключевые слова: бензотриазол, бифункциональные нуклеофилы, 4-бром-5-нитрофталонитрил, диоксин, нуклеофильное замещение, оксазин, перегруппировка Смайлса.

Высокая активность 4-бром-5-нитрофталонитрила (БНФН) (1) в S_NAr реакциях с O- и N-нуклеофилами [1] с одной стороны и способность гетероциклических систем, депротонируясь, вступать в аналогичные реакции нуклеофильного замещения [2] — с другой позволили нам последовательным замещением обоих нуклеофитов синтезировать широкий круг новых нитрилсодержащих гетероциклических систем разных классов — производных бензотриазола, диоксина, оксазина, диоксоцина, феноксаина и тиантрена, которые могут быть использованы для получения фталоцианинов, гексазоцикланов и т. п.

При использовании в качестве N-нуклеофилов бензотриазола (2) и подобных ему соединений "кислого характера" [2] рассматриваемая реакция протекает только в присутствии основания при нагревании в безводном апротонном диполярном растворителе:



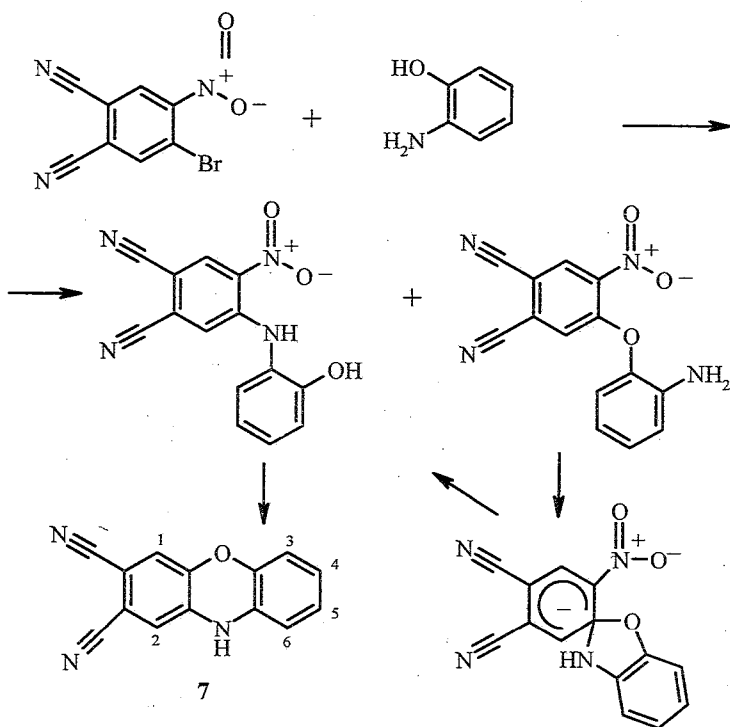
В этих условиях в БНФН (1) сначала происходит замещение атома брома, активируемого нитрогруппой, находящейся в *орто*-положении к нему. Присутствующие в субстрате две цианогруппы усиливают это влияние и способствуют затем замещению самой нитрогруппы. Нами установлено, что в реакции с бензотриазолом единственный продукт 3 имеет несимметричное строение.



Другим вариантом реакции нуклеофильного замещения, протекающей в тех же условиях и приводящей к образованию гетероциклов, является взаимодействие соединения **1** с бифункциональными O-, N-, S-нуклеофилами. Гетерофазная реакция межмолекулярного нуклеофильного замещения атома галогена начинается с образования *in situ* нуклеофила, который, реагируя с исходным **1**, дает интермедиат **4**, содержащий одновременно нитрогруппу и нуклеофильный центр, достаточно активные для дальнейшего замещения. Второй нуклеофил вступает далее в реакцию внутримолекулярного замещения нитрогруппы, находящейся в той же молекуле, что приводит в случае с пирокатехином к замыканию цикла и получению дибензодиоксин-2,3-дикарбонитрила (**5**). В тех же условиях при использовании в качестве реагента 2-меркаптобензимидазола образуется бензотиазоло[2,3-*b*]бензимидазол-2,3-дикарбонитрил (**6**). Аналогично, с образованием соответствующих динитрильных производных тиантрена и феноксатиина, должна протекать реакция исходного **1** с 1,2-димеркаптобензолом и 2-меркаптофенолом [3]. Использование в этой реакции *o*-аминофенола вместо пирокатехина привело к получению дибензо-1,4-оксазин-2,3-дикарбонитрила (**7**). При помощи ЯМР 1H и масс-спектрологии наряду с целевым продуктом идентифицированы непрореагировавшие производные дифениламина и дифенилоксида. Последний в условиях реакции подвергается внутримолекулярной анионотропной перегруппировке Смайлса [3] с образованием преимущественно производных дифениламина:

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °C	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Масс-спектр, m/z (%)	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.	Выход, %
		C	H	N	S					
3	C ₂₀ H ₁₀ N ₈	<u>66.08</u> 66.29	<u>2.84</u> 2.78	<u>31.05</u> 30.39		291—293	2230 (—CN)	363 (30) [M ⁺], 334 (18), 305 (100), 280 (17), 90 (22), 63 (56), 50 (30), 39 (21)	8.90 (2H, с, H-1); 8.00 (2H, д, H-2, J = 9 Гц); 7.45—7.30 (6H, м, H-3, 4, 5, 6, 7, J = 30 Гц)	58
5	C ₁₄ H ₆ N ₂ O ₂	<u>71.64</u> 71.79	<u>2.67</u> 2.59	<u>11.99</u> 11.96		>300	2225 (—CN) 1260 (—O—)	235 (15), 234 (100) [M ⁺], 178 (18), 151 (19), 121 (11), 117 (14), 63 (10)	7.70 (2H, с, H-1); 7.00 (4H, м, H-2,3, J = 25 Гц)	81
6	C ₁₅ H ₆ N ₄ S	<u>65.67</u> 65.70	<u>2.25</u> 2.21	<u>20.47</u> 20.42	<u>11.79</u> 11.68	305—306	2240 (—CN) 650 (—S—)	275 (19), 274 (100) [M ⁺], 137 (12), 63 (10), 39 (17)	9.11 (1H, с, H-2); 8.82 (1H, с, H-1); 8.55 (1H, д, H-6, J = 9 Гц); 7.75 (1H, д, H-3, J = 9 Гц); 7.45 (2H, м, H-4, H-5, J = 24 Гц)	59
7	C ₁₄ H ₇ N ₃ O	<u>71.82</u> 72.10	<u>3.12</u> 3.03	<u>17.95</u> 18.02		273—275	3130—3300 (—NH—) 2230 (—CN) 1260 (—O—)	234 (10), 233 (100) [M ⁺], 204 (29), 63 (24)	9.10 (1H, с, NH); 7.00 (1H, с, H-1); 6.75 (1H, с, H-2); 6.65—6.45 (4H, м, H-3, 4, 5, 6, J = 40 Гц)	57



Синтезированные гетероциклические динитрилы **3**, **5**, **6**, **7** — кристаллические вещества, строение которых подтверждено их спектральными характеристиками. Так, в ИК спектрах этих соединений присутствуют характерные полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{—C}\equiv\text{N}$ в области 2240 см^{-1} , простого эфира — 1260 см^{-1} , тиоэфира — 650 см^{-1} , —NH— ($3130\text{—}3300\text{ см}^{-1}$) и отсутствуют характерные полосы поглощения группы NO_2 ($1560, 1340\text{ см}^{-1}$) [4]. В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы ароматических протонов. В масс-спектрах этих соединений имеются интенсивные пики молекулярных ионов M^+ , а характер дальнейшей фрагментации не противоречит предлагаемым структурам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Бром-5-нитрофталодинитрил (1) получен по методу [1]. Спектры ЯМР ^1H (5% растворы образцов в DMCO-d_6 , внутренний стандарт ТМС) записаны на приборе Bruker AM-300. Нумерация протонов (в спектрах) соединений **3**, **5**, **6**, **7** соответствует нумерации протонов на схемах. Масс-спектры записаны на спектрометре МХ-1321 с прямым вводом при $100\text{—}150\text{ }^\circ\text{C}$ и ускоряющем напряжении 70 эВ. ИК спектры записаны на приборе IR-75 (суспензия в вазелиновом масле).

1-(6-Бензотриазол-2-ил-3,4-дицианофенил)бензотриазол (3). К 30 мл ДМФА при перемешивании последовательно добавляют 2.4 г (0.02 моль) бензотриазола **2**, 2.8 г (0.02 моль) безводного K_2CO_3 и 2.5 г (0.01 моль) 4-бром-5-нитрофталодинитрила **1**. Полученную смесь интенсивно перемешивают при $130\text{—}140\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу выливают в 100 мл воды, отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают его 50 мл воды и кристаллизуют из ДМФА.

Аналогично из эквимольных количеств пирокатехина, 2-меркаптобензотиазола и *o*-аминофенола получают соответственно дибензо-1,4-диоксин-2,3-дикарбонитрил (4), бензотиазоло[2,3-*b*]бензимидазол-2,3-дикарбонитрил (6) и дибензо-1,4-оксазин-2,3-дикарбонитрил (7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. G. Abramov, M. V. Dorogov, S. A. Ivanovskii, A. V. Smirnov, M. B. Abramova, *Mendeleev Commun.*, N 2, 78 (2000).
2. И. Г. Абрамов, В. В. Плахтинский, М. Б. Абрамова, А. В. Смирнов, Г. Г. Красовская, *ХТС*, 1531 (1999).
3. F. Terrier, *Nucleophilic aromatic displacement: The influence of the nitro group*, VSH Publishers, New York, 1991.
4. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 541.

Ярославский государственный технический
университет,
Ярославль 150023, Россия
e-mail: abramov.orgchem@staff.ystu.yar.ru

Поступило в редакцию 17.12.99