

на колонке с силикагелем, элюент — хлорбензол—хлороформ, 20 : 1. Из зеленой фракции выделяли не содержащий хлора 5-амино-10-фениламино-1,6-пиренхинон (VIII), выход 0.05 г (41.7 %), темно-зеленые иглы, не дает депрессии температуры плавления пробы смешения с образцом препарата, полученного по способу а. ИК и УФ спектры этих соединений полностью совпадают.

Литература

- [1] Шигалевский В. А., Герасименко Ю. Е., Чесновский В. С., Филипов М. П. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 4, с. 810—814.
- [2] Герасименко Ю. Е., Шигалевский В. А. — ЖОрХ, 1966, т. 2, вып. 7, с. 1294—1296.
- [3] Чесновский В. С., Шигалевский В. А. — ЖОрХ, 1986, т. 22, вып. 6, с. 1287—1291.
- [4] Герасименко Ю. Е., Шигалевский В. А. — В кн.: Проблемы получения полу-продуктов промышленности органического синтеза. Л.: Наука, 1967, с. 217—220, 220—223.
- [5] Arient J., Dvořák J. — Chem. prům., 1964, s. 14, N 7, s. 357—359.
- [6] Герасименко Ю. Е., Шигалевский В. А., Ципенюк И. М. — ЖОрХ, 1972, т. 3, вып. 2, с. 365—369.
- [7] Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии / Под ред. Потанова В. М. — М.: Химия, 1981, кн. 2, с. 361—362.
- [8] Ворожцов Н. Н. — Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955, с. 537—538.
- [9] Докунихин Н. С., Плетнева И. Д. — ЖОХ, 1953, т. 23, вып. 5, с. 798—800.
- [10] Kay P. — Ber., 1893, Bd 26, S. 2853—2856; Raiford L. C., Taft R., Lankelma H. P. — Zbl., 1924, II, S. 2331—2332.
- [11] Burton H., Praill P. F. L. — J. Chem. Soc., 1952, p. 2546—2548; Cason J., Hartman R. F., Goodwin S., Allen C. F. — J. Org. Chem., 1950, vol. 15, p. 860—864.
- [12] Пат. 1956236 (1971), ФРГ. — С. А., 1971, vol. 75, 20041.
- [13] Файн В. Я. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных. Л.: Химия, 1970. 168 с.
- [14] Васильева Е. М., Колесников В. Т., Дзих И. П. — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 10, с. 2228—2229.
- [15] Kammerer H., Horner L., Beck H. — Chem. Ber., 1958, Bd 91, S. 1376—1379.

Рубежанский филиал
научно-исследовательского института
органических полупродуктов и красителей

Поступило 5 XII 1985

УДК 547.82

Журнал органической химии,
том XXIII, вып. 1 (1987)

СОЛИ N-АРИЛ-4-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНИЯ И ИХ АРИЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Р. В. Визгерт, С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова,
Т. М. Пехтерева, В. В. Нардекова

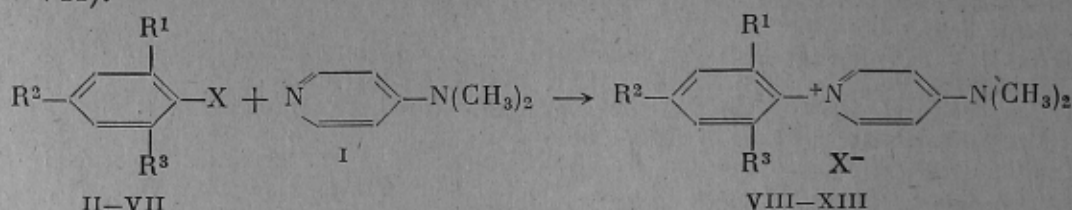
Синтезированы четвертичные соли из 4-N,N-диметиламинопиридина и производных бензола, активированных нитро- и трифторметилсульфонильными группами. Эти соли изучены методами электронной, ПМР и ИК спектроскопии. В реакции с пиридином синтезированные четвертичные соли проявляют арилирующие свойства.

Ранее [1] описан синтез замещенных N-2,4-динитрофенилпиридинийхлоридов и изучено их взаимодействие с ароматическими аминами. Данные физико-химического исследования полученных солей отсутствуют. N-2,4-Динитрофенилпиридинийхлорид при взаимодействии с анилином в зависимости от условий проведения реакций образует либо продукты расщепления пиридинового кольца и 2,4-динитроанилин, либо 2,4-динитродиарил-амин. В работе [2] сообщается о синтезе и изучении спектров N-(2,4,6-

тринитро-3-оксифенил)пиридиния. Эти авторы использовали N-пикрил-пиридинийхлорид для арилирования 2-оксипиридина до 2,4,6-тринитро-фенил(2-пиридил)ового эфира [3].

Авторы работы [4] изучили арилирующие свойства 2-бром-N-алкилпиридинийбромидов по отношению к пиперидину и показали, что по своей реакционной способности они превосходят такие активные вещества, как динитрогалогенбензолы. Обнаруженные в перечисленных выше работах выраженные арилирующие свойства четвертичных солей рассматриваемой группы позволяют предположить, что последние могут участвовать в качестве промежуточных частиц в реакциях нуклеофильного ароматического замещения, катализируемых третичными аминами.

Целью настоящей работы являются синтез, изучение спектров и арилирующих свойств соединений, содержащих четвертичный атом азота рядом с атомом углерода активированного бензольного кольца. N-Арил-4-диметиламинопиридиниевые соли отвечают продуктам арилирования (VIII—XIII) 4-диметиламинопиридина (I) соединениями $R^1R^2R^3C_6H_2X$ (II—VII).



II, VIII, $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$, $R^3 = \text{H}$, $X = \text{F}$; III, IX, $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$, $R^3 = \text{H}$, $X = \text{Cl}$; IV, X, $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$, $R^3 = \text{H}$, $X = \text{I}$; V, XI, $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$, $R^3 = \text{H}$, $X = \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; VI, XII, $R^1 = R^2 = \text{CF}_3\text{SO}_2$, $R^3 = \text{H}$, $X = \text{Cl}$; VII, XIII, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{NO}_2$, $X = \text{Cl}$.

Полученные новые соединения представляют собой желтые кристаллические гигроскопичные вещества, соединение (XII) бесцветно (табл. 1). Соединения (VIII, IX, XI) сильно гигроскопичны, на воздухе в течение нескольких минут с ними происходят необратимые изменения: окраска с желтой меняется на коричневую, они становятся вязкими и липкими. Соединения (X, XII) умеренно гигроскопичны, для соединения (XIII) гигроскопичность не замечена. Все операции по синтезу и их очистке проводили в безводной атмосфере специального бокса.

Все соединения являются ионными. В электронных спектрах растворов соединений (VIII—XIII) (табл. 1) в ацетонитриле отсутствует полоса поглощения в области 400—500 нм. Наличие полосы в области 293 нм для соединений (VIII—XI), по-видимому, обусловлено поглощением одинаковой катионной части исследуемых солей. Это позволяет утверждать, что в соединении (XI), содержащем два электрофильных центра C_{ar} и S сульфонильной группы, атака диметиламинопиридином идет по атому углерода активированного бензольного кольца с образованием связи $C_{ar}-N$.

В 4-диметиламинопиридине сигнал α -протона (δ 8.04 м. д.) находится в более слабом поле по сравнению с β -протоном (δ 6.44 м. д.) (табл. 1). При добавлении эквимолекулярного количества арилирующего агента (II—VII) происходит сдвиг сигналов α - и β -протонов пиридиниевого кольца в слабое поле, но для β -протона в большей степени (от δ 0.48 до δ 0.63 м. д.). Эти сдвиги сигналов протонов свидетельствуют об их дезэкранировании вследствие появления на пиридиниевом кольце в солях (VIII—XIII) положительного заряда. Электронная плотность протонов активированного бензольного кольца в солях (VIII—XIII) также уменьшается (табл. 2) от 0.12 до 0.46 м. д. для δ^2 , от 0.27 до 0.65 м. д. для δ^5 , от 0.21 до 0.28 м. д. для δ^6 . Это отвечает гетеролитическому разрыву связи $C_{ar}-X$ (где X — уходящая группа) с образованием катиона и аниона. Одна из уходящих групп $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [соединение (XI)] содержит протоны в неактивированном бензольном кольце, которые дают возможность проследить за изменением электронной плотности на уходящей группе. При образовании соли про-

Таблица 1

Константы, электронные спектры^a N-арил-4-диметиламинопиридиневых солей, химические сдвиги протонов (δ , м. д.) 4-диметиламинопиридина^б и соответствующих фрагментов в соединениях (VIII—XIII) в ацетонитриле, 25 °С, выходы третичных аминов и данные элементного анализа в реакциях арилирования пиперидина

№ соединения	Т. пл., °С ^в	$\delta_{\alpha\text{-СН}}$	$\delta_{\beta\text{-СН}}$	Выход третичного амина, %	Найдено %			
					С	Н	Cl	N
VIII	61—63	8.12	6.99	38	—	—	—	17.68
IX	30—32	8.17	7.01	35.1	47.44	4.6	9.8	16.61
X	121—123	8.04	6.92	51.9	—	3.15	—	12.29
XI	49—51	8.04	6.92	31.2	51.03	4.57	—	11.7
XII	184—186	8.21	7.07	43.7	—	—	—	5.87
XIII	112—114	8.11	6.99	64.3	42.23	4.12	9.34	18.22

Таблица 1 (продолжение)

№ соединения	Формула	Вычислено %			
		С	Н	Cl	N
VIII	$C_{13}H_{13}FN_4O_4$	—	—	—	18.18
IX	$C_{13}H_{13}ClN_4O_4$	48.08	4.04	10.91	17.25
X	$C_{13}H_{13}IN_4O_4$	—	3.19	—	13.46
XI	$C_{19}H_{18}N_4O_7S$ ^г	51.41	4.06	—	12.55
XII	$C_{15}H_{13}ClF_2N_2O_3$	—	—	—	5.62
XIII	$C_{13}H_{19}ClN_5O_6$	41.23	3.27	9.59	18.94

Примечание: ^a Для соединений (VIII—XI) в ацетонитриле $\lambda_{\text{макс}}$. 293 нм, плечо 345 нм; для соединения (XII) $\lambda_{\text{макс}}$. 290 нм; для соединения (XIII) $\lambda_{\text{макс}}$. 285 нм, плечо 365 нм. ^б Для 4-диметиламинопиридина $\delta_{\alpha\text{-СН}} = 8.04$ м. д. и $\delta_{\beta\text{-СН}} = 6.44$ м. д., концентрации приведенных соединений $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. ^в В указанных интервалах температур вещества слипаются, меняют желтую окраску на коричневую и при дальнейшем нагревании не изменяются. ^г Для соединения (XI) найдено %: S 7.05, вычислено %: S 7.18.

исходит химический сдвиг протонов в более сильное поле (от 7.74 до 7.52 м. д. для δ^2 , ^б, от 7.74 до 7.24 м. д. для δ^3 , ^д, ^е).

В ИК спектрах в ацетонитриле наблюдается сдвиг полосы C=N связи пиридиневого кольца с 1593 см^{-1} [для соединения (I)] до 1639 см^{-1} [для соединения (IX)], что отвечает появлению положительного заряда на пиридиневоом кольце.

Для выяснения арилирующей способности синтезированных солей были проведены их реакции с пиперидином в ацетонитриле. Выходы третичных аминов представлены в табл. 1. Из нее видно, что наиболее высокому выходу продукта арилирования (64.3 %) способствует наличие у атома азота 4-диметиламинопиридина наиболее электроотрицательного заместителя 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂. Другие продукты реакции не изучались,

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ и ИК спектры были записаны на приборе СФ-16А и UR-20. Спектры ПМР записаны на приборе Tesla BS-467. Химические сдвиги соединений были измерены относительно ацетонитрила и переведены в шкалу TMS.

2,4-Динитрофениловый эфир бензолсульфокислоты получали по методике, приведенной в работе [4], и очищали перекристаллизацией из этанола, т. пл. 118.5—119 °С. 2,4-Бис(трифторметилсульфонил)хлорбензол,

полученный по методикам [6, 7], кристаллизовали из гексана, т. пл. 80—81 °С. 2,4-Динитрофторбензол и 2,4,6-тринитрохлорбензол кристаллизовали из четыреххлористого углерода, т. пл. 24—24.5 и 82—83 °С соответственно. 4-N,N-Диметиламинопиридин синтезировали по методике [8] и очищали многократной перекристаллизацией из гексана, т. пл. 109—110 °С.

Для синтеза четвертичных солей к 0.002 моля активированного производного бензола (II—VII) в 10 мл абсолютного эфира медленно при перемешивании прибавляли 0.002 моля соединения (I) в 10 мл

Таблица 2

Химические сдвиги протонов (δ , м. д.) бензольных колец в активированных производных бензола 2-R¹-4-R²-6-R³C₆H₂ (II—VII) и в соответствующих солях 2-R¹-4-R²-6-R³C₆H₂+NC₅H₄N(CH₃)₂-4 X⁻ (VIII—XIII) в ацетонитриле, 25 °С^a

№ соединения	$\delta_{\text{СН}}$ активированного бензольного кольца ^b		
	δ^3	δ^5	δ^6
II	8.67	8.37	7.87
VIII	8.94	8.66	8.01
III	8.66	8.34	7.82
IX	8.94	8.67	8.04
IV	8.51	8.04	8.27
X	8.97	8.69	8.03
V	8.62	8.34	7.71
XI	8.91	8.61	7.92
VI	8.62	8.47	8.09
XII	8.74	8.84	8.37
VII		8.87	
XIII		9.21	

Примечание. ^a Концентрация приведенных соединений $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. ^b Для неактивированного бензольного кольца $\delta_{\text{СН}}$ соединения (V) 7.74 м. д., в спектре соединения (XI) два сигнала: $\delta^3, 5 = 7.52$ и $\delta^3, 4, 5 = 7.24$ м. д.

того же растворителя. Осадки отфильтровывали, многократно промывали абсолютным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выходы почти количественные.

А р и л и р у ю щ у ю способность полученных четвертичных солей (VIII—XIII) изучали следующим образом: к 0.004 моля четвертичной соли в 5 мл ацетонитрила добавляли по каплям 0.004 моля пиперидина в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали 24 ч, затем раствор выливали в подкисленную воду и выделяли третичные амины в количествах, представленных в табл. 1. Их сушили над P₂O₅ в вакууме, идентифицировали по температурам плавления; пробы смешения с третичными аминами, полученными встречно, депрессии температур плавления не дают.

Л и т е р а т у р а

- [1] Вомпе А. Ф., Турицына Н. Ф. — Докл. АН СССР, 1949, т. 64, с. 341—344.
- [2] Okon K., Adamska G., Waclawec W. — Roczn. Chem., 1969, t. 43, l. 1219—1226.
- [3] Okon K., Adamska G., Waclawec W. — Roczn. Chem., 1969, t. 43, l. 1653—1658.
- [4] Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Митченко Е. С. — ЖОрХ, 1983, т. 19, вып. 12, с. 1970—1975.
- [5] Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. М.: ИЛ, 1951, с. 372.
- [6] Шейн С. М., Каснопольская М. И. — ЖВХО, 1965, т. 10, с. 592—593.

- [7] Бойко В. Н., Шулак Г. М., Ягупольский Л. М. — ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 8, с. 1057—1061.
[8] Jerchell D., Fisher H., Thomas K. — Chem. Ber., 1956, Bd 89, N 12, S. 2921—2923.

Донецкий политехнический институт
Институт физико-органической
химии и углехимии
Академии наук Украинской ССР
Донецк

Поступило 19 XI 1985

УДК 547.837.6'836.3'752

Журнал органической химии,
том XXIII, вып. 1 (1987)

ПИРРОЛОФЕНАНТРИДИНЫ

I. СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ ЯМР ^1H И ^{13}C

1*H*-ПИРРОЛО[2,3-*c*]- И 1*H*-ПИРРОЛО[3,2-*i*]ФЕНАНТРИДИНОВ

Е. П. Фролова, Р. Н. Ахведиани, С. Н. Краснокутский,
Л. Н. Курковская, Н. Н. Суворов

Предложен препаративный путь синтеза 3- и 8-аминофенантридинов, из которых с использованием реакции Фишера синтезированы новые гетероциклические системы — 1*H*-пирроло[2,3-*c*]- и 1*H*-пирроло[3,2-*i*]фенантридины.

В последнее время большое число исследований посвящено синтезу и изучению свойств производных фенантридина, в частности пирроло- и бензофенантридиновых алкалоидов [1-5]. Ранее нами предложены пути получения новых гетероциклических систем — пирролофенантридинов [1], являющихся структурными аналогами противолейкозных бензофенантридиновых алкалоидов (нитидина, фагаронина и др.) и содержащих в своем скелете 2 атома азота в отличие от известных ранее пирролофенантридинов [2, 3], в которых пиридиновый и пиррольный фрагменты имеют общий атом азота. В настоящей статье подробно описан синтез и спектральные характеристики пирролофенантридинов со свободными реакционноспособными α - и β -положениями ядра индола.

Исходными соединениями для синтеза 1*H*-пирроло[2,3-*c*]- и 1*H*-пирроло[3,2-*i*]фенантридинов (I) и (II) послужили соответствующие 3-нитро-6-хлор- и 8-нитро-6-хлорфенантридины (III) и (IV), полученные: 1) бекмановской перегруппировкой смеси оксимов 2-нитрофлуоренона [6]; 2) хлорированием смеси 3- и 8-нитрофенантридин-6-(5*H*)-онов, содержащих преобладающее количество 3-нитроизомера, смесью хлорокиси и пятихлористого фосфора в соотношении 20 : 3 в течение 30 ч. Трехкратная перекристаллизация из бензола позволила получить 3-нитро-6-хлорфенантридин (III), содержащий лишь следы 8-нитро-изомера (IV) с выходом 53 %. Применение каталитических количеств диметиланилина не изменило времени протекания реакции. Уменьшение его наблюдалось лишь при добавлении эквимольных количеств диметиланилина.

Для синтеза 3- и 8-аминофенантридинов (IX) и (X) из соответствующих нитропроизводных (III) и (IV) были использованы два пути: 1) дехлорирование до 3- и 8-нитрофенантридинов (VII) и (VIII) с последующим восстановлением их в соответствующие амины; 2) синтез аминофенантридинов, минуя стадию образования нитросоединений (схема 1).

Для дехлорирования нитрозамещенных азотсодержащих гетероциклов обычно применяют *n*-толуолсульфонилгидразид (тозилгидразид) [7]. Аркус и Коомбс применили этот метод для синтеза нитрофенантридина (VII), однако выход продукта реакции составил всего 6 % [8]. Нам удалось добиться сокращения времени реакции с 24 до 10—12 ч с одновременным