

Литература

1. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка природных газов. — М.: Недра, 1975. — 158 с.
2. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. — М.: Недра, 1968. — 388 с.
3. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. — М.–Л.: Наука, 1966. — 1426 с.
4. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольский А.М. Равновесие жидкость — пар: Справочное издание / Под. ред. Богомольского А.М. — Л.: Химия, 1987. — 336 с.
5. Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Грознер Ю.Л. Растворимость аргона в бензоле и гексане при повышенных давлениях // ЖПХ, 1995. — Т. 68. — № 2. — С. 198–202.
6. Справочник химика. — Л.–М.: Госхимиздат, 1962. — Т. 1. — 1072 с.
7. Date K., Tsawasaki H. The most probable values of compressibility factor of propane and propene. The review of physical society of Japan, 1974. — Vol. 44, № 1. — P. 1–10.

О Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., 2006

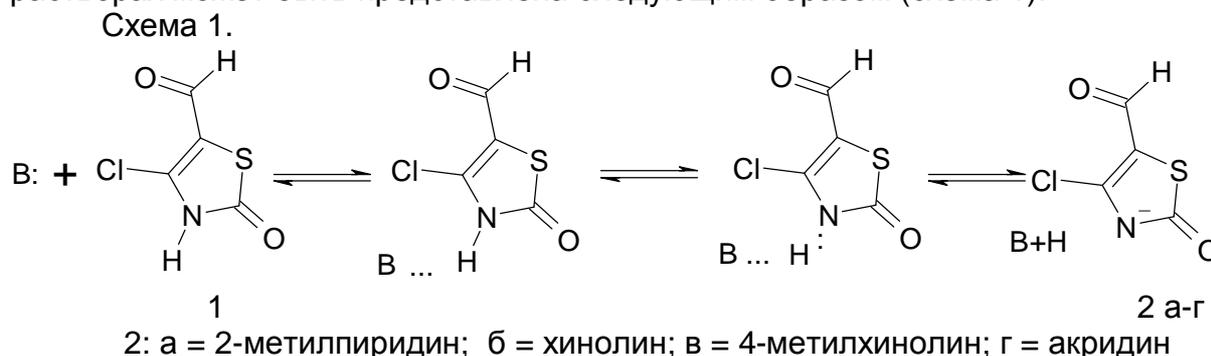
УДК 547.789`821+547.789`835+547.835`741+547.835`752

Семенов Н.С. (ДонНТУ), Спицын Н.В., Котенко Е.Н. (ИнФОУ)

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-АЗИНИЙ-4-ХЛОР-5-ФОРМИЛТИАЗОЛ-2- ОЛЯТОВ

Рассмотрен вероятный механизм образования бетаинальдегидов тиазольного ряда. Описано введение акридинового ядра в N-метилпиррол, N-метилендол, N,N-диметиланилин.

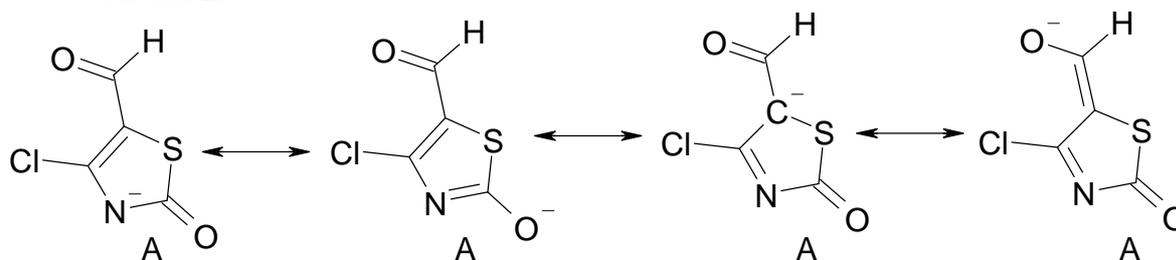
Как было показано ранее [1,2], взаимодействие изученных нами азинов с 4-хлор-5-формилтиазолин-2-оном (1) на первой стадии реакции протекает по типу кислотно-основного взаимодействия и приводит к образованию протонных солей азинов (2 а–г). Известно, что образование коротких водородных связей служит промежуточным звеном в процессе переноса протона, завершающимся образованием ионных пар [3]. Последовательность стадий, через которые проходит реакция между азинами (В) и 4-хлор-5-формилтиазолин-2-оном (1) в растворах может быть представлена следующим образом (схема 1).



Следовало ожидать, что перенос протона от соединения (1) к азину, приводящий к переходу соединения (1) в форму аниона, будет оказывать дезактивирующее влияние на электрофильный центр (С⁴ атом азольного кольца) за счет возникающих при этом положительных электронных влияний. Однако, если принять во внимание, что соли (2 а–г) способны существовать в растворах в виде протонно-связанных ионных пар, а также то, что заряд в хлорформилтиазолят-анионе (А) может быть скомпенсирован за счет его

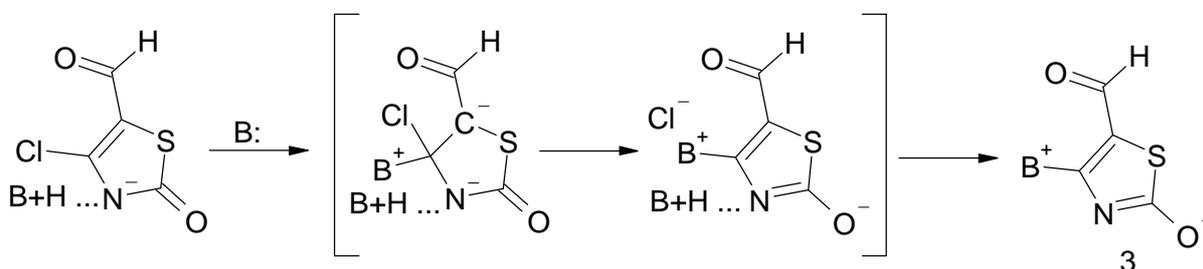
делокализации с участием амидного фрагмента, альдегидной группы и вакантных d-орбиталей атома серы, такое дезактивирующее влияние на электрофильный центр, по-видимому, невелико и, следовательно, не может препятствовать нуклеофильной атаке (схема 2).

Схема 2.



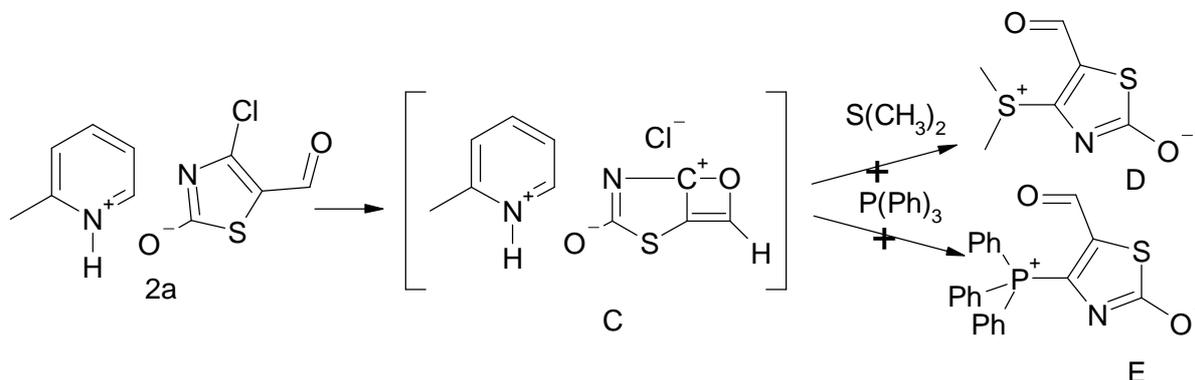
Таким образом, условием дальнейшего превращения солей (2) в бетаины (3) является нуклеофильное замещение галогена в них молекулой азина; при этом, из двух возможных типов нуклеофильного замещения (отщепление-присоединение или присоединение-отщепление), более вероятным кажется второй. Это следует, на наш взгляд, как из того, что механизм отщепления-присоединения реализуется преимущественно в случае малоактивированных и неактивированных систем, так и из экспериментальных данных (схема 3).

Схема 3.



Так, если допустить вероятность генерации карбоний-иона (C) под воздействием приближающегося нуклеофила, то следовало ожидать образования бетаинов, во всех случаях, независимо от структуры азина, т.к. известно, что результат подобных реакций слабо зависит от структуры нуклеофила (схема 4).

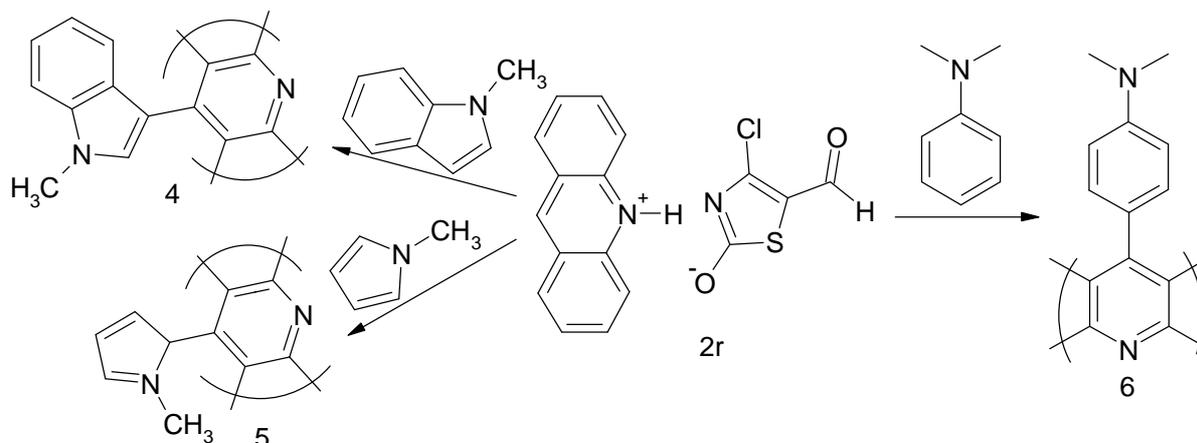
Схема 4



Однако это не так. Не обнаружены продукты превращения карбокатиона (C) и в случае реакций соли (2г) с такими азотсодержащими нуклеофилами как N-метилпиррол, N-метилиндол и N,N-диметиланилин. При этом, как и в случае протонных и N-ацильных солей акридиния [4] были выделены только продукты

гетарилирования (4-6), два из которых (4, 6) тождественны полученным ранее [5,6], а соединение (5), в отличие от литературных данных [7], где описаны продукты диакридинилования, определено как продукт монозамещения - 9 (1-метил-пирролил-2)акридин (схема 5).

Схема 5



Интересной особенностью гетарилирования солью (3г), в отличие от гетарилирования иными протонными или N-ацильными солями, является протекание реакций в довольно мягких условиях (20–25°C), небольшие затраты времени (от 5 мин до 2 час), чистота и достаточно высокий выход продуктов гетарилирования (70–80%). Строение соединений (4–6) установлено по данным элементного анализа и спектров ПМР, в которых отсутствует сигнал протона у С⁹ атома акридина и появляются типичные сигналы протонов заместителей.

В пользу того, что механизм отщепления-присоединения не реализуется, может свидетельствовать и тот факт, что введение соли (2а) в реакцию с серо-(диметилсульфид) и фосфорсодержащими нуклеофилами (трифенилфосфин) (т. °С 20–23, среда метанол) не приводит к образованию соответствующих бетаинов (D,E) (схема 4). Исходя из вышеизложенного, более вероятным кажется механизм присоединения-отщепления. Что же касается вариантов указанного механизма, то наиболее приемлемым представляется двустадийный (ступенчатый), т.к. одностадийный механизм нуклеофильного замещения нетипичен для систем, активированных электроноакцепторными группами, а также исходя из того, что этот механизм (одностадийный) не получил пока достаточного экспериментального подтверждения.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе “Gemini-200” с рабочей частотой 200 МГц. Температуры плавления полученных соединений определены с использованием микронагревательного столика типа “Boetius”.

4-Хлор-5-формилтиазолин-2-он(1) получен по известному методу [8].

2`-Метилпиридиний-(1`)-4-хлор-5-формилтиазол-2-олят (2а). В 5 мл абсолютного ДМФА растворяют 1.64 г (10 ммоль) 4-хлор-5-формилтиазолин-2-она (1), добавляют 2.79 г (2.96 мл или 30 ммоль) свежеперегнанного 2-метилпиридина и выдерживают реакционную массу при комнатной температуре 5 мин. Осадок отделяют, промывают 10 мл эфира. Белые игольчатые кристаллы с $T_{пл}$ 201–203°C. Выход 1.49 г (58 %). Найдено, %: С 46.86; Н 3.66; Cl 13.64; N 11.02; S 12.60. $C_{10}H_9ClN_2O_2S$. Вычислено, %:

C 46.78; H 3.53; Cl 13.81; N 10.92; S 12.49. Спектр ПМР (ДМСО-D₆), σ , м.д.: 8.76 (д, 1H, HC⁶), 8.30 (т, 1H, HC⁴), 7.74 (т, 2H, HC³, HC⁵) (ст. ТМС).

Акридиний-(10')-4-хлор-5-формилтиазол-2-олят (2e). В 10 мл ацетона кипятят смесь 0.82 г (5 ммоль) 4-хлор-5-формилтиазолин-2-она (1) и 2.69 г (15 ммоль) акридина. Через 10 мин выпадает блестящий объемистый оранжевато-желтый осадок, который отфильтровывают, промывают 3 мл ацетона и двумя порциями эфира (по 5 мл). Кристаллизуют из воды. Выход 1,63 г (95%). $T_{пл}$. 147–149°C. Найдено, %: C 59.64; H 3.30; Cl 10.29; N 8.10; S 9.29. C₁₇H₁₁ClN₂O₂S. Вычислено, %: C 59.55; H 3.24; Cl 10.34; N 8.17; S 9.29.

9-(1-Метилпирролил-2)акридин (4). К 1.71 г (5 ммоль) соли акридиния (2г) при комнатной температуре и перемешивании прибавляют 0.45 мл (0.41 г или 5 ммоль) 1-метилпиррола в 4 мл абсолютного диметилформамида. Реакционная масса быстро темнеет. Через 30 мин выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством диметилформамида и эфира. Выход 0.85 г (70 %). $T_{пл}$. 281–283°C (из бутанола). Найдено, %: C 83.58; H 5.60; N 10.82. C₁₈H₁₄N₂. Вычислено, %: C 83.69; H 3.46; N 10.85.

9-(1-Метилиндолил-3)акридин (5). Получен аналогично соединению (4) взаимодействием 1.71 г (5 ммоль) соли акридиния (2г) с 0.62 мл (0,66 г или 5 ммоль) 1-метилиндола. Смесь быстро темнеет (чернеет) и через 5 мин начинает выпадать обильный оранжевый осадок, который спустя 10 мин отфильтровывают, промывают метанолом и эфиром. Выход 1.26 г (82 %). $T_{пл}$. 292–293 °C (из н-пентанола). Лит. 292–293°C [6]. Найдено, %: C 85.59; H 5.31; N 9.15. C₂₂H₁₆N. Вычислено, %: C 85.68; H 5.23; N 9.08. Спектр ПМР (CF₃COOH), δ , м.д.: 8.41(м, 8H, HC¹-HC⁸ акридин), 7.72 (м, 4H, HC⁴-HC⁷, индол), 7.29 (т, 1H, HC³ индол), 4.13 (с, 3H, CH₃) (ст.ТМС).

9-п-Диметиламинофенилакридин (6). Смесь 1,71 г соединения (2г) и 0.6 г (5 ммоль) N,N-диметиланилина нагревают в 3 мл абсолютного диметилформамида при 70°C в атмосфере аргона в течение 2 часов. Полученный осадок отделяют, промывают небольшим количеством метанола и эфира, Выход 1.0 г (68%), $T_{пл}$ 289–290°C (из пентанола). Лит. 289–290°C [6]. Найдено, %: C 84.65; H 6.18; N 9.30. C₂₁H₁₈N₂. Вычислено, %: C 84.53; H 6.08; N 9.39.

Литература

1. **Истомин А.Л., Семенов Н.С., Спицын Н.В.** // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хім. технологія, 2004. — № 77 — С. 13–17.
2. **Истомин А.Л., Семенов Н.С., Спицын Н.В.** II Міжнародна наукова конференція аспірантів та студентів. Збірка доповідей. — Т. 1. — Донецьк, 2003. — С. 84–85.
3. **Грагеров Н.П., Погорельый В.К., Франчук Н.Ф.** Водородная связь и быстрый протонный обмен. — Киев: Наукова думка, 1985. — С. 135.
4. **Поташникова С.Г.** Автореф. Дис. ... канд. хим. наук (органическая химия) — Донецк, 1971. — 27 с.
5. **Шейнкман А.К., Кост А.Н., Поташникова С.Г., Гинсбург А.О., Баранов С.Н.** Химия гетероциклических соединений, 1971. — № 5. — С. 648–652.
6. **Шейнкман А.К., Поташникова С.Г., Баранов С.Н.** // Журнал органической химии, 1970. — Т. 6. — Вып. 3. — С. 614–619.
7. **Шейнкман А.К., Дейкало А.А.** // Химия гетероциклических соединений, 1971. — № 12. — С. 1654–1659.
8. **Баранов Н.С., Кочканян Р.О., Заритовский А.Н., Белова Г.И., Радкова С.С.** // Химия гетероциклических соединений, 1975. — № 1. — С. 85.

О Семенов Н.С., Спицын Н.В., Котенко Е.Н., 2006