

26. *Преждо В. В., Дегтярева Л. И., Луцкий А. Е.* Межмолекулярное полевое взаимодействие в растворах и эффективный дипольный момент молекул. 1. Неполарные растворители.— *Журн. общ. химии*, 1981, 51, № 4, с. 927—933.
27. *Преждо В. В., Тарасова Г. В., Иванова А. В.* Межмолекулярное полевое взаимодействие в растворах и эффективный дипольный момент молекул. 2. Новый экстраполяционный метод определения дипольных моментов.— Там же, 1983, 53, № 2, с. 406—410.
28. *Hirschfelder J., Curtiss Ch., Bird R. B.* Molecular theory of gases and liquids.— New York: John Wiley, 1954, p. 24—30.
29. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии.— М.: Мир, 1966.—751 с.
30. *Кесслер И.* Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе.— М.: Мир, 1964.—287 с.

Харьк. политехн. ин-т

Поступила 08.05.84

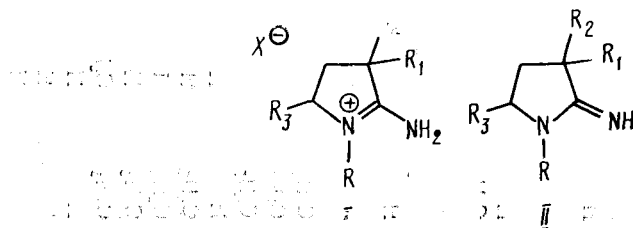
УДК 547.743.1

## ПОЛУЧЕНИЕ И РЕАКЦИИ 1R-2-ИМИНОПИРРОЛИДИНОВ

В. А. Ковтуненко, Л. В. Солошонок, А. К. Тылтин, А. В. Туров, Ф. С. Бабичев

Продолжая изучение солей 2-амино- $\Delta^1$ -пирролиния [1], в настоящей работе мы синтезировали 1R-2-иминопирролидины и исследовали их свойства. В литературе имеются весьма ограниченные сведения о химических и физических свойствах 1R-2-иминопирролидинов, хотя некоторые из них обладают высокой биологической активностью [2].

При действии щелочей на растворы солей 2-амино- $\Delta^1$ -пирролиния (I) с высокими выходами можно получить бесцветные кристаллические вещества с невысокими температурами плавления. На основании данных элементного анализа, ПМР, ИК- и УФ-спектров им следует приписать строение 2-иминопирролидинов II (табл. 1). В их ИК-спектрах проявляются интенсивные колебания при 1620—1650  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к экзоциклической двойной связи  $\text{C}=\text{N}$  (табл. 2), тогда как у солей I колебания эндоциклической связи  $\text{C}=\text{N}$  наблюдаются при более высоких частотах.



Кроме того, нами идентифицированы известные из литературных данных [3] колебания пирролидинового кольца 1280—1290 и 1050—1070  $\text{см}^{-1}$  и колебания при 1305—1320  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к  $\nu_{\text{C}-\text{N}}$  в пятичленных циклах [4]. Валентные колебания связи  $=\text{N}-\text{H}$  проявляются в спектрах иминопирролидинов в виде узкого пика при 3285—3310  $\text{см}^{-1}$ , причем частота колебания весьма четко зависит от характера замещения в пирролидиновом цикле. Интересной особенностью обладают УФ-спектры иминопирролидинов II: будучи сняты в спирте, они в точности повторяют спектр поглощения соответствующих им солей I. Если же в кювету с исследуемым иминопирролидином добавить каплю аммиака или щелочи, спектр существенно изменится: вместо нечетко выраженного перегиба в области 230—235 нм и плавного падения поглощения вплоть до 290 нм, характерного для солей I [1], проявляются две четкие полосы поглощения в области 207—212 нм ( $\lg \epsilon = 4,2\text{—}4,4$ ) и 255—263 нм ( $\lg \epsilon = 4,0$ ) (см. табл. 2). Такое поведение оснований иминопирролидинов в растворе спирта можно объяснить их сильными основными свойствами: в присутствии соединения II спирт выступает как кислота, и УФ-спектр фиксирует поглощение света не ос-

Таблица I

## Константы 2-иннолпиролидинов и их производных

| Соединение<br>II-IX | R   | R <sub>1</sub>                     | R <sub>2</sub>                | R <sub>3</sub>                | R <sub>4</sub>                | Выход,<br>% | Т. пл., °C | Найдено N,<br>% | Брутто-формула   | Вычислено N,<br>% | ΔpKa  |
|---------------------|---|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|------------|-----------------|--|-------------------|-------|
| II а                | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | H                                  | H                             | H                             | H                             | 49          | 66-67      | 16,1            | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>                               | 16,0              | -2,41 |
| II б                | 4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H                                  | H                             | H                             | H                             | 59          | 88,5       | 14,5            | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O                             | 14,7              | -2,76 |
| II в                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 82          | 96-97      | 11,7            | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>                               | 11,8              | -0,62 |
| II г                | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 57          | 95-97      | 11,3            | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>                               | 11,2              | -1,31 |
| II д                | 4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 93          | 103-104    | 10,8            | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O                             | 10,5              | -1,73 |
| II е                | 4'-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 97          | 123-125    | 10,0            | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub>                             | 10,3              | +0,20 |
| II ж                | 4'-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 87          | 125-127    | 8,82            | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub>                             | 8,86              | -0,28 |
| II з                | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 64          | 105-107    | 11,5            | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>                               | 11,5              | -2,81 |
| II и                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | H                                  | H                             | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 80          | 106-107    | 11,7            | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>                               | 11,8              | -1,86 |
| II й                | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | H                                  | H                             | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 71          | 97-98      | 11,6            | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>                               | 11,2              | -2,01 |
| II к                | 4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 78          | 71-73      | 9,60            | C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O                             | 9,51              | -1,41 |
| III а               | 4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | 56          | 102        | 5,40            | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>                              | 5,23              |       |
| III б               | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | H                                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 70          | 91-92      | 5,32            | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO   | 5,57              |       |
| III в               | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | H                                  | H                             | H                             | H                             | 63          | 87,5       | 8,01            | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO   | 8,00              |       |
| V а                 | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 63          | 110-111    | 9,40            | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O                             | 10,0              |       |
| V б                 | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | CH <sub>3</sub>                    | H                             | H                             | H                             | 64          | 115-116    | 12,8            | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O                             | 12,9              |       |
| V в                 | 4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 76          | 106-107    | 7,40            | C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 7,56              |       |
| V г                 | 4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CF <sub>3</sub>                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 65          | 134-135    | 8,06            | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 8,00              |       |
| V д                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 83          | 112-113    | 7,87            | C <sub>33</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O                             | 8,22              |       |
| VI а                | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | H                             | 79          | 168        | 14,6            | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O                             | 14,3              |       |
| VI б                | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 72          | 165        | 11,5            | C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O                             | 11,3              |       |
| VI в                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 75          | 155-156    | 14,5            | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O                             | 14,3              |       |
| VI г                | 4'-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 4'-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | 75          | 141-142    | 10,7            | C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O                           | 10,4              |       |
| VI д                | 4'-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                             | 71          | 138-140    | 9,90            | C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O                             | 10,2              |       |
| VI е                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                             | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 56          | 124-126    | 11,8            | C <sub>33</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O                             | 11,8              |       |
| VI ж                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    | H                             | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 36          | 78         | 12,9            | C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O                             | 12,5              |       |
| VII                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> | H                             | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 57          | 149-150    | 12,6            | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S                             | 12,5              |       |
| VIII                |   |                                    |                               |                               |                               | 76          | 119-120    | 20,4            | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>                               | 20,1              |       |
| IX                  |   |                                    |                               |                               |                               | 69          | 154-156    | 10,1            | C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>              | 10,3              |       |

Таблица 2

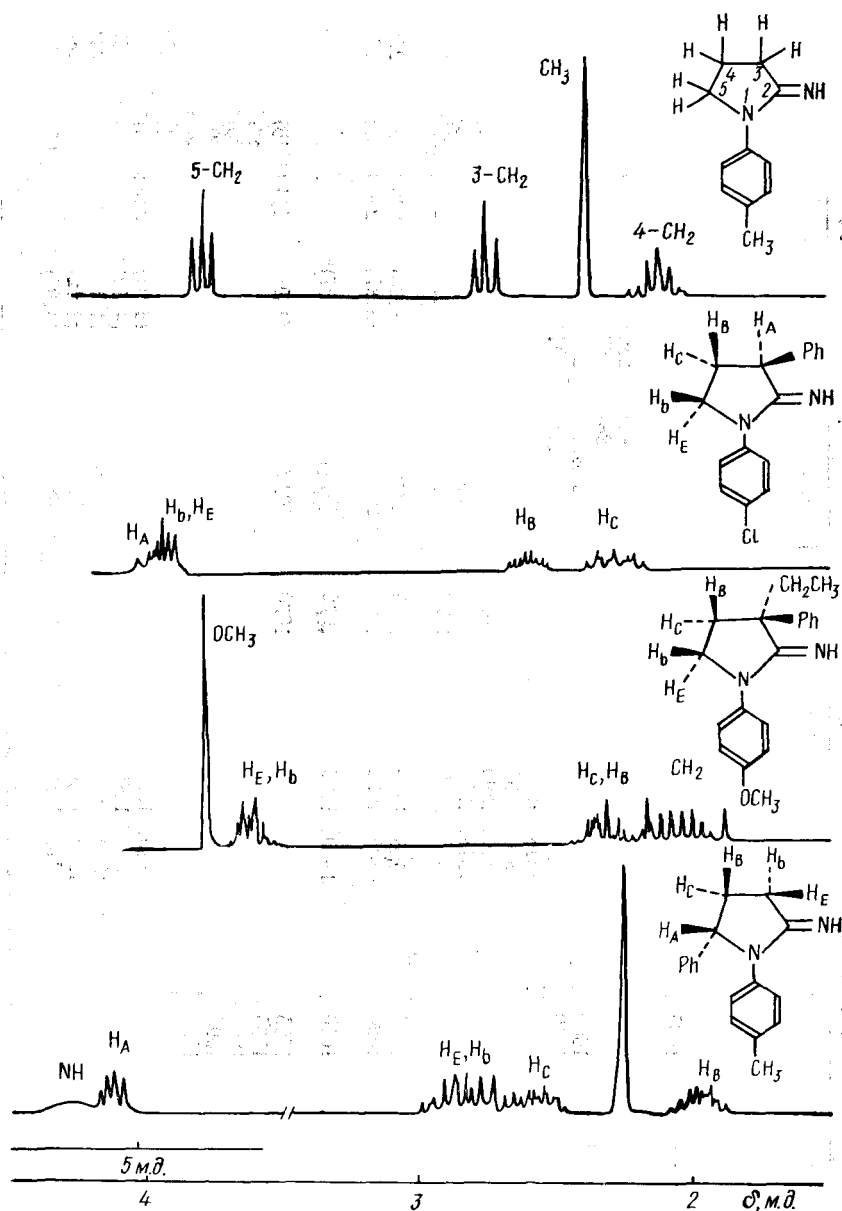
## Данные ИК- и УФ-спектров производных иминопиперидинов II—XII

| Соединение | ИК-спектр, см <sup>-1</sup> |             |             |             |                | УФ-спектр (lg ε) |                 |                  |                 |
|------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|            | $\nu_{C=O}$                 | $\nu_{N-H}$ | $\nu_{C=N}$ | $\nu_{C-N}$ | $\nu_{кольца}$ | $\lambda_{макс}$ | $\lambda_{мин}$ | $\lambda_{макс}$ | $\lambda_{мин}$ |
| II а       |                             |             | 1650        | 1308, 1285  | 1070           | 208 (4,07)       | 233 (3,58)      | 258 (3,85)       |                 |
| II в       |                             |             | 1640        | 1315, 1290  | 1055           | 214 (4,20)       | 234 (3,32)      | 263 (4,00)       |                 |
| II г       |                             |             | 1635        | 1315, 1290  | 1055           | 207 (3,56)       | 232 (2,23)      | 263 (3,01)       |                 |
| II д       |                             |             | 1625        | 1310, 1290  | 1055           | 209 (4,42)       | 236 (3,90)      | 262 (4,07)       |                 |
| II ж       |                             |             | 1640        | 1310, 1290  | 1050           | 211 (4,41)       | 235 (3,62)      | 256 (3,85)       |                 |
| II з       |                             |             | 1620        | 1310, 1295  | 1055           | 210 (4,28)       | 227 (3,95)*     |                  |                 |
| II и       |                             |             | 1650        | 1315, 1290  | 1050           | 212 (4,24)       | 236 (3,79)      | 255 (3,89)       |                 |
| II й       |                             |             | 1640        | 1315, 1285  | 1070           | 212 (4,34)       | 234 (3,59)      | 255 (3,81)       |                 |
| II к       |                             |             | 1630        | 1318, 1290  | 1055           | 211 (4,39)       | 236 (3,67)      | 262 (3,95)       |                 |
| III а      | 1680                        |             |             | 1320, 1295  | 1055           | 207 (4,48)       | 224 (3,89)      | 251 (4,21)       |                 |
| III б      | 1680                        |             |             | 1310, 1290  | 1070           | 206 (4,09)       | 225 (2,86)      | 249 (3,59)       |                 |
| III в      | 1690                        |             |             | 1318, 1295  | 1070           | 207 (4,30)       | 221 (3,68)      | 250 (4,12)       |                 |
| V а        | 1635                        |             | 1620        | 1310, 1290  | 1070           | 205 (4,51)       | 225 (4,16)      | 242 (4,27)       | 265 (3,93)      |
| V б        | 1730                        |             | 1615        | 1315, 1290  | 1075           | 207 (4,34)       | 224 (3,03)      | 249 (3,93)       | 287 (4,11)*     |
| V в        | 1650                        |             | 1620        | 1305, 1290  | 1065           | 205 (4,41)       | 228 (3,87)      | 246 (4,07)       | 305 (4,18)      |
| V г        | 1670                        |             | 1610        | 1310, 1290  | 1070           | 204 (4,25)       | 228 (3,87)*     | 253 (3,47)       | 305 (2,85)      |
| V д        | 1710                        |             | 1595        | 1305, 1285  | 1070           | 207 (4,56)       | 227 (4,03)      | 244 (4,15)       | 287 (3,97)*     |
| VI а       | 1640                        | 3320        | 1595        | 1310, 1295  | 1070           | 205 (4,32)       | 228 (3,74)      | 240 (3,88)*      | 305 (4,03)      |
| VI б       | 1640                        | 3340        | 1595        | 1310, 1290  | 1070           | 205 (4,42)       | 232 (3,75)      | 250 (3,80)*      | 287 (3,97)*     |
| VI в       | 1640                        | 3360        | 1595        | 1310, 1290  | 1065           | 206 (4,26)       | 236 (3,18)      | 275 (4,09)       | 285 (4,22)      |
| VI г       | 1635                        | 3300        | 1590        | 1310, 1290  | 1070           | 210 (4,48)       | 234 (3,67)      | 250 (3,87)*      | 287 (4,28)      |
| VI д       | 1640                        | 3240        | 1595        | 1310, 1295  | 1075           | 205 (4,45)       | 225 (3,92)      | 239 (4,04)       | 265 (4,01)      |
| VI е       | 1645                        | 3300        | 1595        | 1310, 1290  | 1070           | 206 (4,46)       | 228 (3,91)      | 240 (3,94)*      | 265 (4,02)      |
| VI ж       | 1640                        | 3230        | 1595        | 1310, 1290  | 1065           | 207 (4,25)       | 220 (4,12)*     |                  | 282 (4,32)      |
| VII        |                             | 3200        | 1595        | 1310, 1290  | 1065           | 206 (4,33)       | 219 (4,17)*     |                  | 265 (4,02)      |
| VIII       |                             |             | 1575        | 1310, 1290  | 1060           | 205 (4,36)       | 225 (4,12)*     |                  | 275 (4,15)      |
| IX         |                             |             | 1595        | 1315, 1280  |                | 208 (4,31)       | 229 (3,96)      | 262 (4,07)       | 332 (3,97)      |

\* Приведен перегиб кривой поглощения.

нованием иминопирролидина II, а соответствующей ему сопряженной кислотой I. Подавление кислотных свойств спирта путем добавления аммиака или щелочи дает возможность зарегистрировать поглощение света основаниями иминопирролидина II.

Спектры ПМР иминопирролидинов II, снятые на спектрометре с рабочей частотой 60 МГц, показали сложную картину, и для ее расшифровки практически никакой пользы не могла оказать работа [5]



Обзорный вид сигналов алифатических протонов в спектрах ПМР иминопирролидинов II а, г, е, к.

по исследованию ПМР-спектров простейших N-замещенных 2-иминопирролидинов. Поэтому нами были сняты спектры высокого разрешения отдельных иминов IIа, г, е, к, имеющих различный характер замещения, и предпринята попытка анализа структуры. Вид сигналов алифатических протонов аминов IIа, г, е, к приведен на рисунке. Наиболее простым является спектр соединения IIа. Здесь сигналы метиленовых протонов гетероциклического ядра дают картину, характерную

для спектров первого порядка — в наиболее слабом поле при 3,76 м. д. наблюдается триплет протонов, расположенных при С-5 ( $J \approx 6$  Гц); при 2,70 м. д. имеется триплет протонов при С-3; при 2,32 м. д. — синглет метильных протонов и при 2,04 м. д. — квинтет протонов при С-4. Уширенный сигнал протона при атоме азота расположен при 5,45 м. д., ароматические протоны дают дублет дублетов в области 7,15—7,4 м. д.

Введение фенильной группы в положение 3 пирролидинового кольца приводит к значительному усложнению спектра. Все алифатические протоны становятся магнитно-неэквивалентными, причем характер спин-спинового взаимодействия (ССВ) не для всех протонов позволяет определить величины констант ССВ. Так, в спектре имина IIe в области поглощения алифатических протонов имеется четыре группы сигналов. В наиболее слабом поле при 3,90 м. д. наблюдается дублет дублетов протона  $H_a$  (см. рисунок). КССВ с вицинальными протонами составляют 11 и 8 Гц соответственно для транспротона  $H_b$  и циспротона  $H_c$ . Вблизи данного сигнала при 3,84 м. д. расположен дублет дублетов метиленовых протонов  $H_d$  и  $H_e$ . Как видно из рисунка, в данном случае эти протоны оказались магнитно-неэквивалентными. Величины КССВ с соседними протонами составляют 4,5 и 8,5 Гц соответственно для цис- и транспроtons. Сигналы метиленовых протонов  $H_b$  и  $H_c$  лежат в более сильном поле — сигнал протона  $H_b$ , расположенный в цисположении относительно соседнего фенила, имеет центр при 2,50 м. д., а сигнал протона  $H_c$  — при 2,22 м. д. Различие в химических сдвигах для сигналов этих протонов обусловлено сильной магнитной анизотропией фенильного заместителя. Поскольку химические сдвиги близлежащих протонов определяются их расположением относительно фенила [6], можно оценить конформацию этого радикала, исходя из разности между химическими сдвигами протонов  $H_b$  и  $H_c$ .

Молекула 2-иминопирролидина IIe, как это следует из моделей Дрейдинга, имеет плоское строение. Об этом же свидетельствует равенство КССВ протонов  $H_d$  и  $H_e$  с соседними протонами  $H_b$  и  $H_c$ . Для плоской конформации гетероцикла было определено расположение протонов  $H_b$  и  $H_c$  относительно фенила при С-3, причем вычисления производили для всех возможных ориентаций фенила при его вращении относительно связи  $C_6H_5 - C-3$ . По таблицам Джонсона и Бови [7] для каждой ориентации фенила была вычислена теоретическая разность химических сдвигов протонов  $H_b$  и  $H_c$  и произведено сравнение с экспериментальными величинами. Оказалось, что лучшее согласие с экспериментом наблюдается в том случае, когда протон  $H_b$  расположен вблизи плоскости фенильного заместителя. При этом расчетная разность химических сдвигов  $H_b$  и  $H_c$  (0,3 м. д.) близка к экспериментальной величине (0,27 м. д.). Сигналы остальных протонов соединения IIe наблюдаются: NH — 4,82 м. д. (уширенный сигнал), 3'- и 5'-протоны N-фенила — 7,75 м. д. (дублет), остальные ароматические сигналы — 7,2—7,5 м. д. (мультиплет).

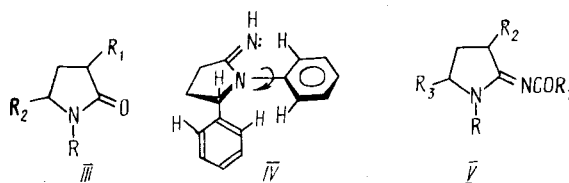
В спектре соединения IIk (см. рисунок) протоны метиленовой группы  $3-CH_2$  образуют мультиплет в области 3,50—3,63 м. д., а протоны при С-4 — в области 2,22—2,43 м. д. Метиленовые протоны этильной группы оказались энантиотропными и дают группу сигналов с центром при 2,05 м. д. Малая разность в химических сдвигах протонов  $H_b$  и  $H_c$  указывает на другую ориентацию фенила относительно пирролидинового фрагмента молекулы IIk по сравнению с имином IIe или на изменение конформации гетероцикла. В данном случае определить ориентацию фенила не удастся, так как, исходя из спектра ПМР, невозможно определить КССВ, а значит, и установить конформацию гетероцикла.

В спектре имина IIg дублет дублетов протона С-3 ( $H_a$  на рисунке) поглощает при 5,06 м. д., протоны С-3 дают сложный мультиплет в области 2,70—2,95 м. д., протоны С-4 ( $H_c$  и  $H_b$ ) образуют мультиплеты с центрами соответственно при 2,55 и 1,93 м. д., причем в более слабом поле расположен сигнал протона  $H_c$ , имеющего цисориентацию

относительно соседнего фенила. Расчеты по методу Джонсона и Бови показывают, что наблюдаемая разница в химических сдвигах протонов  $H_B$  и  $H_C$  (0,62 м. д.) не может быть объяснена только кольцевыми токами фенила при С-5. По-видимому, на химический сдвиг одного из указанных протонов влияет также и фенильный заместитель, расположенный при атоме азота. Сигналы протонов при С-3 не удается наблюдать отдельно — они дают мультиплет в области 2,7—2,9 м. д. Протон NH поглощает при 5,22 м. д., ароматические протоны дают мультиплет в области 7,0—7,4 м. д.

Интересным является тот факт, что при добавлении тяжелой воды к исследуемым растворам иминов IIа, г, е, к происходит во всех случаях значительное упрощение спектров. Так, в продукте IIе в присутствии  $D_2O$  мультиплеты протонов  $H_B$  и  $H_C$  превращаются в узкий триплет с центром при 1,19 м. д. Упрощение спектров, очевидно, объясняется тем, что при возрастании скорости обмена протона NH, наблюдающемся при добавлении тяжелой воды, происходит быстрый разрыв и образование N—H связей, причем обменивающийся протон может иметь как син-, так и антиориентацию относительно экзоциклической двойной связи N=C. Быстрый переход между изомерами способствует увеличению скорости вращения фенила при С-3, а следовательно, приводит к усреднению сдвигов сигналов протонов С-4, так как разница в химических сдвигах для этих протонов обусловлена магнитной анизотропией соседнего фенила.

При обработке иминопирролидинов II 2н. бромисто-водородной кислотой они гладко превращаются в соответствующие им соли I. Определение величин  $pK_a$  потенциометрическим титрованием водных растворов иминопирролидинов невозможно из-за крайне малой их растворимости в воде. Поэтому мы определяли константы основности иминопирролидинов II потенциометрическим титрованием в среде нитрометана. Определение величин  $\Delta pK_a$  показало, что основность 2-иминопирролидинов IIа, б на два-три порядка выше основности ДФГ и имеет максимальные значения среди исследованных структур. Если для 3-фенил-2-иминопирролидинов IIв—з и 3-фенил-3-этил-2-иминопирролидина IIк понижение основности по сравнению с имином IIа, б может быть объяснено определенным пространственным блокированием подхода протона к тестируемой функции со стороны объемистых заместителей у атома углерода С-3, то в случае 5-фенил-2-иминопирролидинов II и, й наблюдаемое падение основности не может быть объяснено с этих позиций. Правда, различие основностей этих двух рядов было более резко выражено.



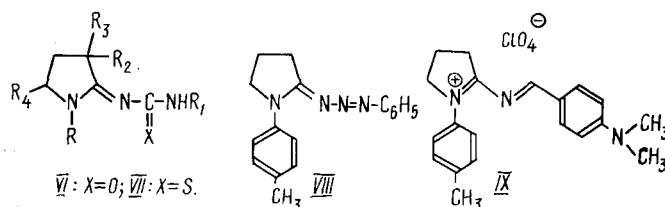
Так же как и в случае 1-имино-2-арил-3-фенилизоиндолинов [8], падение основности 2-имино-1-арилпирролидинов при введении в положение 5 фенильного заместителя (IIб→IIй), вероятно, связано с поворотом N-арильного заместителя таким образом, как это показано на формуле IV. При этом увеличивалась эффективность его сопряжения с амидиновым фрагментом структуры и, как следствие, в результате оттяжки электронов с тестируемой функции, падение основности.

Влияние пространственных помех на реакционную способность иминопирролидинов IIа—к можно проиллюстрировать на примере реакции их гидролиза. Если омыление иминопирролидина IIа до пирролидона III с 2н. щелочью проходит за 1 ч кипячения практически полностью, то введение 3-фенильного заместителя в структуру (например, у соединения IIд) затрудняет гидролиз и для достижения удовлетворительного выхода требуется кипячение реакционной смеси не менее

10 ч. В случае иминопирролидинов с двумя заместителями при С-3 (например, имин IIк) ни удлинением времени реакции, ни увеличением концентрации щелочи получить продукт омыления не удалось. 2-Иминопирролидины с фенильным заместителем при С-5 омыляются относительно легко: за 1 ч кипячения имина IIй в 2н. щелочи с 70 %-ным выходом можно получить пирролидон IIIб. Строение пирролидонов IIIа—в доказано с помощью ИК-спектроскопии (см. табл. 2) при хороших результатах элементного анализа.

2-Иминопирролидины IIа—к, судя по данным ПМР и УФ-спектров, обладают подвижным атомом водорода, и нам удалось провести ряд реак-

ций по  $\text{C}=\text{N}-\text{H}$ -группе. Так, при использовании стандартных методик получены N-ацильные производные Va—д с высокими выходами. Интересная особенность ИК-спектров соединений Va—д заключается в зависимости частоты колебания связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$  от характера замещения в пирролидиновом цикле (см. табл. 2). Замена  $\text{R}'=\text{CH}_3$  (соединение Vб) на  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$  (соединение Va или Vв) увеличивает сопряжение с карбонильной группой и понижает ее частоту колебаний (на 95 и 85  $\text{см}^{-1}$  соответственно), что полностью согласуется с литературными данными [9]. Введение фенильного радикала в положение 3 системы ( $\text{Va} \rightarrow \text{Vв}$ ) повышает частоту  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  на  $15 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ , что связано с уменьшением сопряжения карбонильной группы с гетероатомом ввиду оказываемых пространственных помех. Частота колебаний двойной связи  $\text{C}=\text{N}$  в структуре Vд существенно понижена по сравнению с таковой для других соединений. Вероятно, это можно объяснить пространственным влиянием 5-фенильной группы на эффективность сопряжения амидинового фрагмента с N-арильным заместителем, как это уже предполагалось выше при обсуждении основности иминов. Сопряжение N-арильной группы с амидиновым фрагментом ведет не только к понижению  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ , но и, как следствие этого, к повышению  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  до значений, характерных не для амидов, а скорее для алкиларилкетонов [10].



При взаимодействии 2-иминопирролидинов с изоцианатами или изотиоцианатами образуются соответствующие мочевины VI или тиомочевины VII. Реакция протекает энергично, и в ряде случаев (например, при взаимодействии с алкилизотиоцианатами) требуется охлаждение реакционной смеси. В ИК-спектрах мочевины VIа—ж четко проявляются интенсивные полосы валентных и деформационных колебаний связи N—N при 3230—3360 и 1495—1510  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В случае тиомочевины VII эти частоты несколько иные:  $\nu_{\text{N}-\text{H}}=3200 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta_{\text{N}-\text{H}}=1495 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, во всех этих соединениях проявляются характеристические колебания пирролидинового цикла (см. табл. 2).

Иминопирролидины могут выступать в роли азосоставляющей в реакции азосочетания: так, при взаимодействии хлористого фенилдиазония с IIа было получено соединение VIII с  $\lambda_{\text{макс}}=332 \text{ нм}$  ( $\lg \epsilon=3,97$ ). Причем длинноволновое поглощение исчезает при добавлении в исследуемый раствор кислоты. Конденсация *n*-диметиламинобензальдегида с солями 2-амино-1-арил- $\Delta^1$ -пирролидина (I) в уксусном ангидриде приводит к окрашенным соединениям, например к перхлорату IX. В ИК-спектре соединения IX в области 1500—1640  $\text{см}^{-1}$  имеется несколько интенсивных полос со сложным контуром, указывающим на наложение частот индивидуальных колебаний  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}=\text{C}$  связей друг на друга.

Температуры плавления исправлены, определены на приборе «Вое-  
tius» (ГДР). УФ-спектры  $5 \cdot 10^{-5}$  М растворов исследованных веществ в  
спирте зарегистрированы на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР). ИК-  
спектры спрессованных таблеток веществ с KBr сняты на приборе  
«Specord IR-71» (ГДР), ПМР-спектры соединений IIa, г, е, к — на  
спектрометре с рабочей частотой 200 МГц фирмы «Bruker» (ФРГ).  
Растворитель во всех случаях  $\text{CDCl}_3$ , стандарт внутренний, шкала  $\delta$ .  
Константы основности измерены в нитрометане, относительной мерой  
основности является величина  $\Delta pK_a$ , равная  $pK'_a$  дифенилгуанидина ми-  
нус  $pK'_a$  испытуемого вещества [11]. Величины  $pK_a$  определяли графиче-  
ски по кривым потенциометрического титрования  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М раство-  
ров иминопирролидинов 0,123 н. раствором хлорной кислоты в нитро-  
метане, как рН в точке полунейтрализации. Величина  $\Delta pK_a$ , в отли-  
чие от  $pK'_a$ , постоянна в пределах 0,05 единиц  $pK_a$ . Соединение IIв очи-  
щено возгонкой в вакууме, препараты IIa, б, д, е, з, й, к очищены пе-  
рекристаллизацией из гексана; IIг, ж, и — из петролейного эфира; Vg,  
VII и VIII — из водного изопропилового спирта; остальные вещества —  
из изопропилового спирта.

Основания 1R-2-иминопирролидинов IIa—к. 0,01 моля соответствующей соли I  
растворяли в 20 мл воды и подщелачивали 2н. раствором щелочи до рН 9—10. Имины  
экстрагировали хлороформом ( $3 \times 20$  мл). После промывания водой органический слой  
сушили безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлени-  
и, а затвердевший остаток кристаллизовали из подходящего растворителя.

Пирролидоны IIIa—в. 0,01 моля соответствующей соли I в 20 мл 2 н. щелочи  
кипятили 1 ч (в случае IIд—10 ч). После охлаждения реакционную смесь экстрагиро-  
вали хлороформом ( $3 \times 20$  мл). Органический слой промывали водой, сушили безвод-  
ным сульфатом натрия. После удаления растворителя при пониженном давлении оста-  
ток кристаллизовали из подходящего растворителя.

Реакции иминов с изо(тио)цианатами и их ацилирование проводили аналогично  
тому, как это описано в работе [8].

Реакция 2-амино-1-(4'-толил)пирролидина с фенилдиазонийхлоридом. К холодно-  
му раствору, содержащему 0,015 моля фенилдиазонийхлорида, прикапывали раствор  
0,01 моля IIa в разбавленной (1:1) соляной кислоте. Затем с помощью ацетата на-  
трия, а затем 2н. щелочи доводили рН раствора до 9—10. Выпавший осадок соединения  
VIII отфильтровывали, промывали водой.

Реакция 2-амино-1-(4'-толил)пирролидона с *n*-диметиламинобензальдегидом. К  
смеси 12 ммоль основания IIa с 12 ммоль *n*-диметиламинобензальдегида прибавляли  
2 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревали 2 ч при  $140^\circ$ . После охлаж-  
дения и добавления к смеси хлорной кислоты ее растирали с сухим эфиром до обра-  
зования осадка. Осадок соединения IX переносили на фильтр и тщательно промывали  
эфиром.

1. Соли 2-амино- $\Delta^1$ -пирролина / В. А. Ковтуненко, Л. В. Солошонок, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабищев. — Укр. хим. журн., 1984, 50, № 8, с. 873—878.
2. Negwer M. Organic chemical drugs and their synonyms. — Berlin: Academic-Verlag, 1978. — 1121 p.
3. Mecke R., Mecke R., Luttringhaus A. Spektroskopische Untersuchungen an Carbonyl und Thiocarbonylverbindungen. — Chem. Ber., 1957, 90, N 6, S. 975—986.
4. Mecke R., Mecke R. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der Peptid- und Thiopeptidgruppe in Ringen. — Ibid., 1956, 89, N 2, S. 343—351.
5. Kwok R., Franc P. Synthesis and NMR Spectra of some N-substituted 2-iminopyrrolidines. — J. Org. Chem., 1967, 32, N 3, p. 738—740.
6. Johnson C. E., Bovey F. A. Calculation of nuclear magnetic resonance spectra of aromatic hydrocarbons. — J. Chem. Phys., 1958, 29, N 12, p. 1012—1014.
7. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. — М.: Мир, 1968. — Т. 1. 630 с.
8. 1-Имино-2R- и 1-имино-2R-3-фенилизоиндолины / В. А. Ковтуненко, О. Т. Фальковская, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабищев. — Укр. хим. журн., 1984, 50, № 11, с. 1198—1203.
9. Катрицкий А. Р., Эмблер А. П. Инфракрасные спектры. — В кн.: Физические методы в химии гетероциклических соединений. М.; Л.: Химия, 1976, с. 628.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
11. Streuli C. A. Titration characteristics of organic bases in nitromethane. — Anal. Chem., 1959, 31, N 10, p. 1652—1654.

Киев. ун-т

Поступила 25.04.84