

26. Преждо В. В., Дегтярева Л. И., Луцкий А. Е. Межмолекулярное полевое взаимодействие в растворах и эффективный дипольный момент молекул. I. Неполярные 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

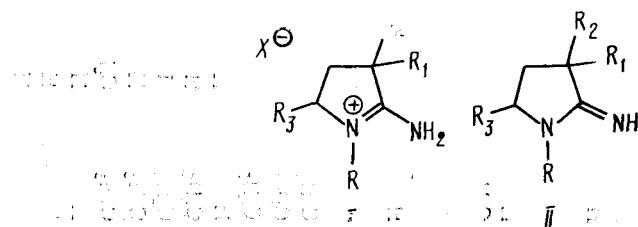
УДК 547.743.1

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- Δ^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- Δ^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 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 см^{-1} и колебания при 1305—1320 см^{-1} , относящиеся к $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ в пятивалентных циклах [4]. Валентные колебания связи $=\text{N}-\text{H}$ проявляются в спектрах иминопирролидинов в виде узкого пика при 3285—3310 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 ($\lg \epsilon = 4,2—4,4$) 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
Коэффициенты 2-иминопирролидинов и их производных

Соединение II-IX	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. пн., °C	Найдено N, %	Вычислено N, %	ΔpK _a
II а	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H	H	49	66-67	16,1	C ₁₁ H ₁₄ N ₂	-2,41
II б	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	H	H	59	88,5	14,5	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O	-2,76
II в	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	82	96-97	11,7	C ₁₆ H ₁₆ N ₂	-0,62
II г	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	57	95-97	11,3	C ₁₇ H ₁₈ N ₂	-1,31
II д	4'-CH ₃ OC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	93	103-104	10,8	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O	-1,73
II е	4'-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	97	123-125	10,0	C ₁₆ H ₁₅ CIN ₂	+0,20
II ж	4'-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	87	125-127	8,82	C ₁₆ H ₁₅ BrN ₂	-0,28
II з	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	H	H	H	64	105-107	11,5	C ₁₆ H ₂₂ N ₂	-2,81
II и	C ₆ H ₆	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	80	106-107	11,7	C ₁₆ H ₁₆ N ₂	-1,86
II ѿ	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H	C ₆ H ₅	71	97-98	11,6	C ₁₇ H ₁₈ N ₂	-2,01
II к	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	78	71-73	9,60	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O	-1,41
III а	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	56	102	5,40	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	5,23
III б	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	70	91-92	5,32	C ₁₇ H ₁₇ NO	5,57
III в	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H	C ₆ H ₅	63	87,5	8,01	C ₁₁ H ₁₃ NO	8,00
V а	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₆	H	H	H	63	110-111	9,40	C ₁₈ H ₁₈ NO	10,0
V б	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	H	H	64	115-116	12,8	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O	12,9
V в	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	76	106-107	7,40	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂	7,56
V г	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	CF ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	65	134-135	8,06	C ₁₈ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₂	8,00
V д	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	83	112-113	7,87	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O	8,22
VI а	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	79	168	14,6	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O	14,3
VI б	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	72	165	11,5	C ₂₄ H ₃₃ N ₃ O	11,3
VI в	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	75	155-156	14,5	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O	14,3
VI г	4'-CH ₃ C ₆ H ₄	4'-C ₆ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	75	141-142	10,7	C ₂₄ H ₃₂ CIN ₃ O	10,4
VI д	4'-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	71	138-140	9,90	C ₂₆ H ₃₇ N ₃ O	10,2
VI е	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	56	124-126	11,8	C ₂₃ H ₃₁ N ₃ O	11,8
VI ж	C ₆ H ₅	H-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	36	78	12,9	C ₂₁ H ₂₅ N ₃ O	12,5
VII	C ₆ H ₅	CH ₂ =CHCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	57	149-150	12,6	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ S	12,5
VIII						76	119-120	20,4	C ₁₇ H ₁₈ N ₄	20,1
IX						69	154-156	10,1	C ₂₀ H ₂₄ CIN ₃ O ₄	10,3

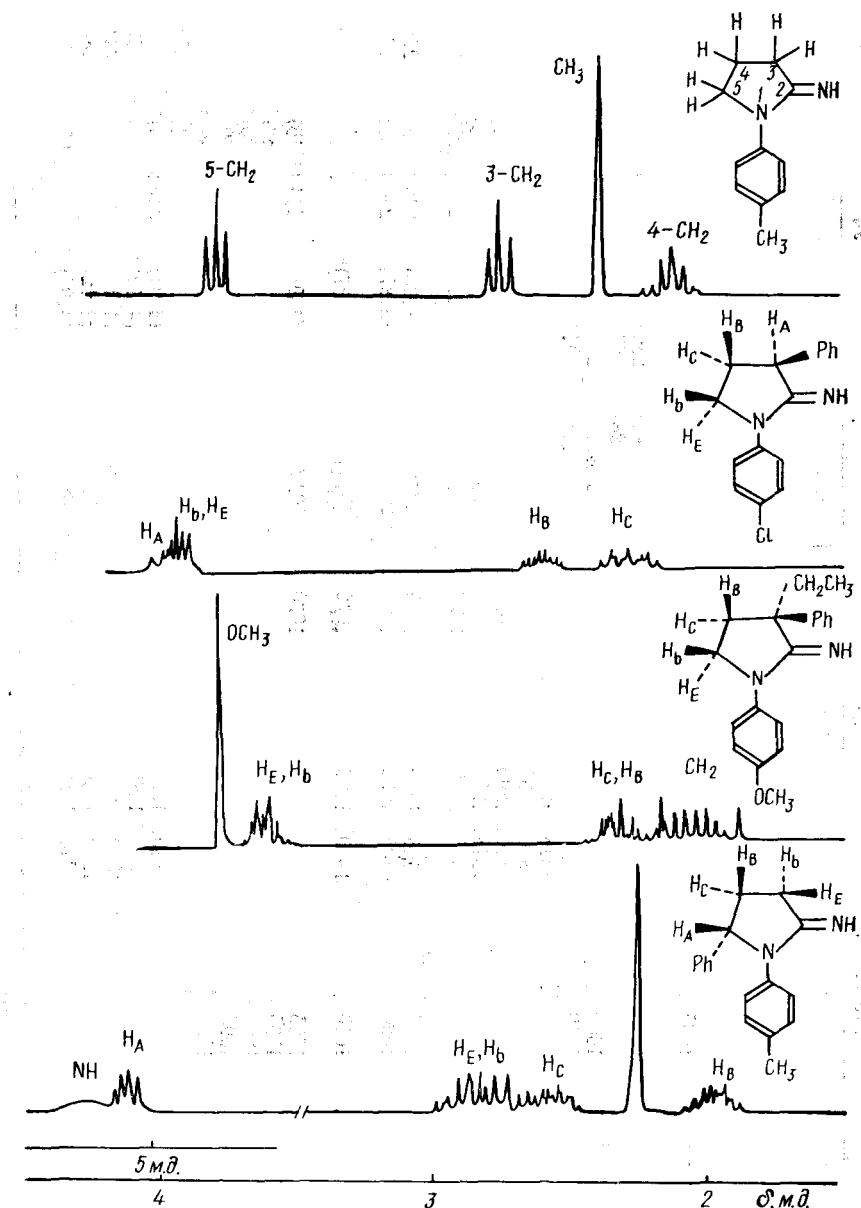
Таблица 2
Данные ИК- и УФ-спектров производных иминопирролидинов II-XII

Соединение	ИК-спектр, см ⁻¹				УФ-спектр (lg ε)			
	ν _{C=O}	ν _{N-H}	ν _{C=N}	ν _{C-N}	ν _{кольца}	λ _{макс}	λ _{мин}	λ _{макс}
III а	1650	1308, 1285	1070	208 (4,07)	233 (3,58)	258 (3,85)		
III б	1640	1315, 1290	1055	214 (4,20)	234 (3,32)	263 (4,00)		
III в	1635	1315, 1290	1055	207 (3,56)	232 (2,23)	263 (3,01)		
III г	1625	1310, 1290	1055	209 (4,42)	236 (3,90)	262 (4,07)		
III д	1640	1310, 1290	1050	211 (4,41)	235 (3,62)	256 (3,88)		
III ж	1620	1310, 1295	1055	210 (4,28)	227 (3,95)*			
III з	1650	1315, 1290	1050	212 (4,24)	236 (3,79)	255 (3,89)		
III и	1640	1315, 1285	1070	212 (4,34)	234 (3,59)	255 (3,81)		
III ѿ	1630	1318, 1290	1055	211 (4,39)	236 (3,67)	262 (3,95)		
III к	1680	1320, 1295	1055	207 (4,48)	224 (3,89)	251 (4,21)		
III а	1680	1310, 1290	1070	206 (4,09)	225 (2,86)	249 (3,59)		
III б	1690	1318, 1295	1070	207 (4,30)	221 (3,68)	250 (4,12)		
III в	1635	1310, 1290	1070	205 (4,51)	225 (4,16)	242 (4,27)	265 (3,93)	287 (4,11)*
V а	1620	1315, 1290	1075	207 (4,34)	224 (3,03)	249 (3,93)	278 (2,20)	305 (4,18)
V б	1730	1615	1065	205 (4,41)	228 (3,87)	246 (4,07)	268 (3,72)	305 (2,85)
V в	1650	1620	1305, 1290					287 (3,97)*
V г	1670	1610	1310, 1290	1070	204 (4,25)	228 (3,87)*	253 (3,47)	287 (3,97)*
V д	1710	1595	1305, 1285	1070	207 (4,56)	227 (4,03)	244 (4,15)	305 (4,01)
V1 а	1640	3320	1310, 1295	1070	205 (4,32)	228 (3,74)	240 (3,88)*	286 (4,32)
V1 б	1640	3340	1310, 1290	1065	205 (4,42)	232 (3,75)	250 (3,89)*	285 (4,22)
V1 в	1640	3360	1310, 1290	1065	206 (4,26)	236 (3,18)	275 (4,09)	
V1 г	1635	3300	1590	1070	210 (4,48)	234 (3,67)	250 (3,87)*	287 (4,28)
V1 д	1640	3240	1310, 1295	1075	205 (4,45)	225 (3,92)	239 (4,04)	265 (4,01)
V1 е	1645	3300	1595	1310, 1290	1070	206 (4,46)	228 (3,91)	240 (3,94)*
V1 ж	1640	3230	1595	1290	1065	207 (4,25)	220 (4,12)*	237 (3,48)
V11		3200	1595	1310, 1290	1065	206 (4,33)	219 (4,17)*	241 (3,66)
V11		1575		1060	205 (4,36)	225 (4,12)*	280 (3,61)	275 (4,15)
IX		1595		1315, 1280	208 (4,31)	229 (3,96)	262 (4,07)	332 (3,97)
							296 (3,71)	420 (3,96)

* Приведен перегиб кривой поглощения.

нованием иминопирролидина II, а соответствующей ему сопряженной кислотой I. Подавление кислотных свойств спирта путем добавления амиака 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 практической 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-имино-пирролидинов. Поэтому нами были сняты спектры высокого разрешения отдельных иминов IIa, г, е, к, имеющих различный характер замещения, и предпринята попытка анализа структуры. Вид сигналов алифатических протонов аминов IIa, г, е, к приведен на рисунке. Наиболее простым является спектр соединения IIa. 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 (КССВ) не для всех протонов позволяет определить величины констант КССВ. 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 транспротонов. 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 — С-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 разница 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).

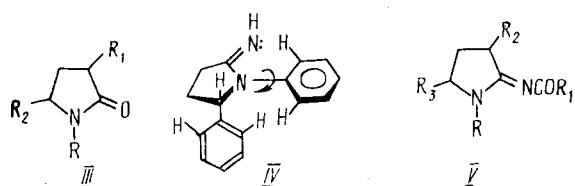
В спектре соединения IIк (см. рисунок) протоны метиленовой группы 3-CH_2 образуют мультиплет в области 3,50—3,63 м. д., а протоны при С-4 — в области 2,22—2,43 м. д. Метиленовые протоны этильной группы оказались энантиотропными и дают группу сигналов с центром при 2,05 м. д. Малая разница в химических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

В спектре имина IIг 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 IIa, г, е, к происходит во всех случаях значительное упрощение спектров. Так, в продукте IIe 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 , наблюдающемуся при добавлении тяжелой воды, происходит быстрый разрыв и образование $N—H$ связей, причем обменивающийся протон может иметь как син-, так и антиориентацию относительно эндоциклической 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 2 н. 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 pK_a показало, что основность 2-иминопирролидинов IIa, 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 иминами IIa, 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 наблюданное падение основности не может быть объяснено с этих позиций. Правда, различие основностей этих двух рядов было более резко выражено.

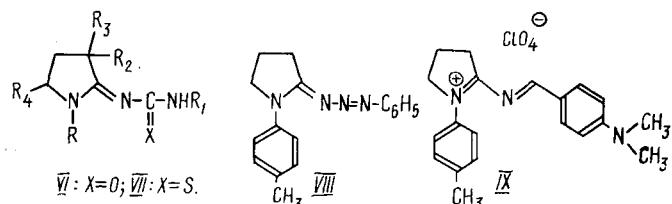


Так же как и в случае 1-имино-2-арил-3-фенилизоиндолов [8], падение основности 2-имино-1-арилпирролидинов при введении в положение 5 фенильного заместителя (IIб→IIй), вероятно, связано с поворотом N-арильного заместителя таким образом, как это показано на формуле IV. При этом увеличивалась эффективность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

Влияние пространственных помех на реакционную способность иминопирролидинов IIa — к можно проиллюстрировать на примере реакции их гидролиза. Если омыление иминопирролидина IIa до пирролиона 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 IIк 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 реакций 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 Vb) увеличивает сопряжение с карбонильной группой и понижает ее частоту колебаний (на 95 и 85 cm^{-1} соответственно), что полностью согласуется с литературными данными [9]. Введение фенильного радикала в положение 3 системы (Va \rightarrow Vb) повышает частоту $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ на $15\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, 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 алкилизоцианатами) требуется охлаждение реакционной смеси. В ИК-спектрах мочевин VIa—ж четко проявляются интенсивные полосы валентных и деформационных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ при 3230—3360 и 1495—1510 cm^{-1} соответственно. В случае тиомочевины VII эти частоты несколько иные: $\nu_{\text{N}-\text{H}}=3200 \text{ cm}^{-1}$ и $\delta_{\text{N}-\text{H}}=1495 \text{ cm}^{-1}$. 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 $\lambda_{\text{макс}}=332 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon=3,97$). Причем длинноволновое поглощение исчезает при добавлении в исследуемый раствор кислоты. Конденсация *n*-диметиламинобензальдегида с солями 2-амино-1-арил-Δ¹-пирролиния (I) в уксусном ангидриде приводит к окрашенным соединениям, например к перхлорату IX. В ИК-спектре соединения IX в области 1500—1640 cm^{-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 «Boe-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 КBr 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 CDCl_3 , стандарт внутренний, шкала д. Константы основности измерены в нитрометане, относительной мерой основности является величина ΔpK_a , равная pK_a дифенилгуанидина минус pK_a испытуемого вещества [11]. Величины pK_a определяли графически по кривым потенциометрического титрования $2,5 \cdot 10^{-3}$ М растворов иминопирролидинов 0,123 н. раствором хлорной кислоты в нитрометане, как pH в точке полунейтрализации. Величина ΔpK_a , в отличие от pK_a , постоянна в пределах 0,05 единиц pK_a . Соединение IIv очищено возгонкой в вакууме, препараты IIa, б, д, е, з, й, к очищены перекристаллизацией из гексана; IIg, ж, и — из петролейного эфира; Vr, VII и VIII — из водного изопропилового спирта; остальные вещества — из изопропилового спирта.

Основания IR-2-иминопирролидинов IIa—к. 0,01 моля соответствующей соли I растворяли в 20 мл воды и подщелачивали 2 н. раствором щелочи до pH 9—10. Имины экстрагировали хлороформом (3×20 мл). После промывания водой органический слой сушили безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, 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 экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Органический слой промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя при пониженном давлении остаток 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 холодному раствору, содержащему 0,015 моля фенилдиазонийхлорида, при капывали раствор 0,01 моля IIa в разбавленной (1:1) соляной кислоте. Затем с помощью ацетата натрия, а затем 2 н. щелочи доводили pH 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°. После охлаждения и добавления к смеси хлорной кислоты ее растирали с сухим эфиром до образования осадка. Осадок соединения IX переносили на фильтр и тщательно промывали эфиром.

1. Соли 2-амино-Д¹-пирролиния / В. А. Ковтуненко, Л. В. Солошонок, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 8, с. 873—878.
2. Negwer M. Organic chemical drugs and their synonyms.— Berlin : Academic-Verlag, 1978.—1121 р.
3. Mecke R., Mecke R., Luttinghaus A. Spectroscopic 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., Pranc P. Synthesis and NMR Spectra of some N-substituted 2-iminopurrolidines.— 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. Бабичев.— 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