

РЕАКЦИЯ АРИЛКЕТЕНИМИНОВ С N,N-ДИМЕТИЛХЛОРМЕТИЛЕНИМИНИЙХЛОРИДОМ

Д. Ф. Миронова, Н. А. Логинова

N,N-Диметилхлорметилениминийхлорид [1] применяется как электрофильный реагент в различных реакциях [2]. Он легко присоединяется к ненасыщенным системам, содержащим двойные C=C [3] или C=N [4] связи. Поэтому особый интерес представляет исследование взаимодействия данного соединения с кетениминами, в состав гетерокумуленовой группы которых входят оба эти фрагмента.

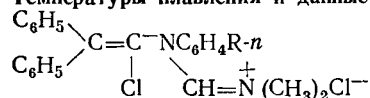
Изучение реакции кетениминов I с N,N-диметилхлорметилениминийхлоридом II важно для синтеза неизвестных ранее соединений, и для решения теоретического вопроса о селективности присоединения к гетерокумуленам.

Недавно была описана реакция N,N-диметилдихлорметилениминийхлорида с дифенилкетен-N-(*n*-толил)имином и показано, что присоединение этого реагента к кетенимину происходит по C=N связи [5].

Иминиевая соль II практически нерастворима в большинстве органических растворителей. Исключением является хлороформ, в котором она умеренно растворима, что позволяет вести реакцию в гомогенной среде. В этих условиях, исключающих попадание влаги (25°), N,N-диметилхлорметилениминийхлорид быстро реагирует с арилкетениминами Ia—г. Значительно медленнее эта реакция идет при 25° в гетерогенной среде (например, в диоксане более двух недель). В обоих растворителях с хорошим выходом до 85 % образуются гигроскопичные, мелкокристаллические аддукты состава 1 : 1, имеющие солеобразный харак-

Таблица 1

Температуры плавления и данные элементного анализа соединений

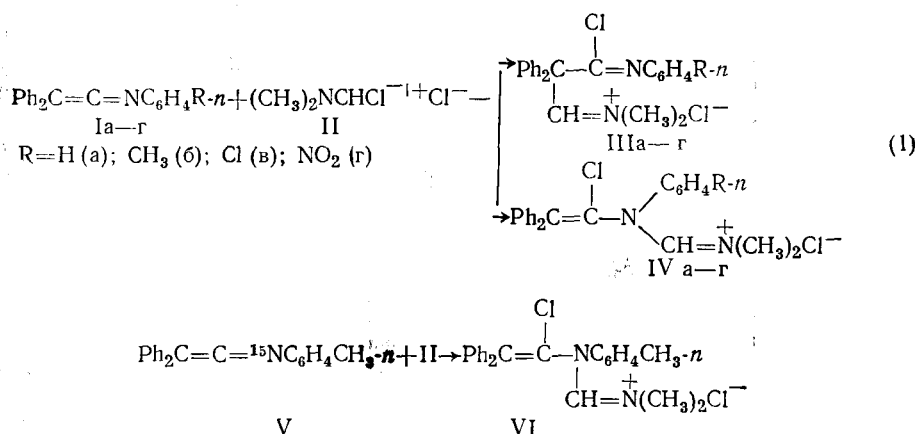


R	Выход, %	T, °C	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
H	62,7	207	C 69,33 H 5,51 N 7,03 Cl 17,85 Cl _{ион} 8,76	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ Cl ₂	C 69,52 H 5,58 N 7,05 Cl _{общ} 17,84 Cl _{ион} 8,92
CH ₃	85,0	229	C 69,20 H 5,78 N 6,75 Cl _{общ} 17,13 Cl _{ион} 8,74	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ Cl ₂	C 70,06 H 5,88 N 6,81 Cl _{общ} 17,25 Cl _{ион} 8,62
Cl	43,1	223	C 63,16 H 4,76 N 6,53 Cl _{общ} 24,16 Cl _{ион} 8,01	C ₂₃ H ₂₁ N ₂ Cl ₃	C 63,98 H 4,90 N 6,48 Cl _{общ} 24,63 Cl _{ион} 8,21
NO ₂	37,1	231	C 62,21 H 4,81 N 9,50 Cl _{общ} 15,05 Cl _{ион} 9,91	C ₂₃ H ₂₁ N ₂ Cl ₂ O ₂	C 62,45 H 4,78 N 9,50 Cl _{общ} 16,03 Cl _{ион} 8,01

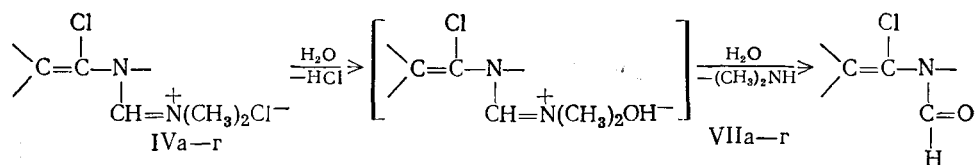
тер. Все они высокоплавкие вещества (табл. 1), хорошо растворимы в воде. Для этих аддуктов можно предположить две структуры (схема 1): III — присоединение N,N-диметилхорметилениминийхлорида по C=C связи гетерокумулена; IV — присоединение по связи C=N.

Для установления структуры полученных аддуктов мы синтезировали кетенимин V, содержащий ^{15}N , и получили соответствующий аддукт VI, содержащий метку ^{15}N . В ИК-спектрах аддуктов с ^{14}N и ^{15}N присутствует интенсивная полоса 1660 см^{-1} , обусловленная наложением полосы поглощения C=C и C=N связи (фрагмент $\text{CH}=\text{NMe}_2$). Обе эти связи изолированы от ^{15}N одинарными связями, поэтому влияние меченого азота на их положение не наблюдается. В то же время полоса поглощения простой связи C—N IVб отличается от C— ^{15}N VI на 10 см^{-1} (C— ^{14}N 1380 см^{-1} , C— ^{15}N 1370 см^{-1}).

Таким образом, аддукты арилкетениминов Ia—г, V с N,N-диметилхорметилениминийхлоридом имеют структуру IVa—г, VI. Это приводит к выводу, что иминийхлорид II присоединяется по C=N связи кетениминной группы. Ионный характер одного из хлоров в аддуктах IVa—г, VI подтверждается спектром ЯКР, в котором наблюдается только один сигнал атома хлора ($36,249\text{ МГц}$).



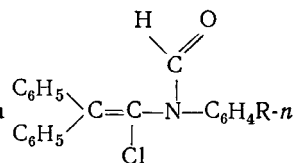
Растворение аддуктов IVa—г в воде приводит к быстрому их гидролизу. Примерно через 5 мин после их растворения из прозрачного водного раствора начинают выпадать белые кристаллические продукты гидролиза, после отделения которых из фильтрата выделен соляно-кислый диметиламин (идентифицирован в виде N,N-диметиламида *n*-толуолсульфокислоты):



Полученные продукты VIIa—г представляют собой новый тип формамидов — хлорвинилформамиды. Они образуются с высокими выходами (70—90 %). Это белые кристаллические вещества, нерастворимые в воде, умеренно растворимые в спирте и легко в бензоле, ацетоне, ацетонитриле и этилацетате. Данные ИК-спектроскопии подтверждают строение этих соединений (табл. 2). В этих спектрах наблюдается полоса C=O связи (см. табл. 2), а в области 1700 см^{-1} появляется полоса карбонильной группы (C=O). Отсутствие в ИК-спектре полосы NH является дополнительным подтверждением правильности выбора структуры аддуктов IVa—г, VI. Полоса NH-группы должна была бы присутствовать в продуктах гидролиза IIIa—г, имеющих строение имидаилхлоридов. Кроме того, легкий гидролиз только одного атома хлора

Таблица 2

Физико-химические свойства продуктов гидролиза



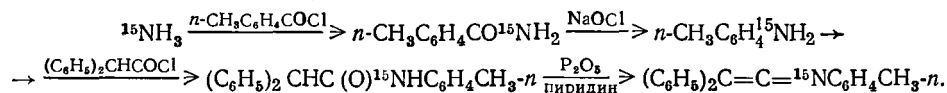
R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	ИК-спектр, см ⁻¹
H	76	90	C 75,52 H 4,81 N 4,40 Cl 10,41	C ₂₁ H ₁₆ NOCl	C 75,55 H 4,83 N 4,19 Cl 10,62	C=C 1597 C=O 1707
CH ₃ *	85	121	C 76,00 H 5,30 N 4,03 Cl 10,33	C ₂₂ H ₁₆ NOCl	C 75,96 H 5,21 N 4,03 Cl 10,19	C=C 1626 C=O 1715
Cl	73	124	C 68,50 H 3,97 N 3,70 Cl 19,15	C ₂₁ H ₁₅ NOCl ₂	C 68,49 H 4,10 N 3,80 Cl 19,25	C=C 1612 C=O 1710
NO ₂	66	150	C 66,60 H 3,99 N 7,39 Cl 9,23	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ₂ Cl	C 66,58 H 3,99 N 7,39 Cl 9,35	C=C 1596 C=O 1712

* Продукт перекристаллизован из эфира.

также приводит к структуре аддуктов IV а—г, VI. В аддуктах III а—г должны быть легко подвижными оба атома хлора.

ИК-спектры сняты в растворе хлороформа при 25° на спектрометре UR-20. Кетенимины I а—в синтезированы по [6], I г — по [7]. Растворители очищали и сушили по стандартным методикам [8].

Дифенилкетен-¹⁵N-(*n*-толил)имин синтезировали по схеме



n-Толуиловую кислоту получали по методике, описанной в работе [9], окислением *n*-ксилола 24 %-ной азотной кислотой. Хлорангидрид *n*-толуиловой кислоты — по [10].

Амид-*n*-толуиловой кислоты. В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой и трубками для ввода и вывода ¹⁵NH₃ (последняя была соединена с ловушкой для улавливания непрореагировавшего ¹⁵NH₃ с помощью борной кислоты), помещали 26,5 г (0,17 моля) хлорангидрида *n*-толуиловой кислоты в 200 мл сухого эфира. При охлаждении примерно до -35° в течение 4 ч пропускали слабый ток ¹⁵NH₃, после чего реакционную смесь оставляли при 25°. На следующий день амид отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Выход 10,5 г (45 %), т. пл. 157—158°.

Хлоргидрат *n*-толуидина-¹⁵N. К 70 мл охлажденного до 0° раствора NaOCl (получен при пропускании хлора в водный раствор 20 г NaOH) прибавляли 10,5 г амида (¹⁵N) *n*-толуиловой кислоты, реакционную смесь доводили до кипения, кипятили 1 ч. После охлаждения *n*-толуидин-¹⁵N экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили безводным Na₂SO₄, эфир отгоняли без нагревания и остаток растворяли в сухом бензоле. После насыщения бензольного раствора сухим HCl отделяли выпавший хлоргидрат *n*-толуидина-¹⁵N. Выход 4,35 г (39 %).

¹⁵N-(*n*-Толлил)дифенилацетамид. К раствору 4,35 г (0,03 моля) хлоргидрата ¹⁵N-*n*-толуидина в 5 мл воды прибавляли по каплям 10 %-ный раствор NaOH до щелочной реакции. Амин извлекали эфиром. После высушивания эфирного раствора над безводным сульфатом натрия к нему прибавляли 3,95 мл (0,03 моля) γ-коллидина. Полученную смесь при перемешивании прикапывали к эфирному раствору хлорангидрида дифенилуксусной кислоты [11]. Через 15 ч выпавший осадок отфильтровывали и из него экстрагировали горячим этилацетатом ¹⁵N-(*n*-толил)дифенилацетамид. Выход 1,73 г (21 %); т. пл. 165°. Далее продукт использовали без дополнительной очистки.

Дифенилкетен- ^{15}N -(*n*-толил)имин. К раствору 1,75 г (0,006 моля) ^{15}N -(*n*-толил)дифенилацетамида в 50 мл сухого пиридина при перемешивании прибавляли смесь 10 г Al_2O_3 (высушенного при 100° в течение 48 ч) с 5 г P_2O_5 , кипятили 7 ч. После охлаждения пиридиновый раствор сливали, оставшийся осадок промывали пиридином (3×20). Из полученного раствора отгоняли пиридин (в вакууме, при нагревании до 50°). Из остатка *n*-гексаном экстрагировали кетенимин. Гексановый раствор пропускали через слой Al_2O_3 и упаривали гексан в вакууме без нагревания до начала кристаллизации кетенимина. Выход 0,87 г (54 %); т. пл. $82-83^\circ$.

Аdditуы IV а—г, VI. А. В условиях, исключающих попадание влаги, выдерживали раствор 0,5 г (0,004 моля) *N,N*-диметилхлорметилениминийхлорида в 10 мл хлороформа. На другой день хлороформ удаляли в вакууме без нагревания, а к остатку (красно-коричневое масло) прибавляли 5 мл тетрагидрофурана и закристаллизовавшийся аддукт отфильтровывали. Аддукты гигроскопичны (табл. 1).

Б. К раствору 1 г кетенимина I а в 10 мл диоксана прибавляли эквимолекулярное количество *N,N*-диметилхлорметилениминийхлорида. Полученную суспензию встряхивали примерно две недели до исчезновения окраски кетенимина. Диоксан упаривали в вакууме, а остаток обрабатывали так же, как и в случае А.

N-(*n*-*фенил*)-*N*-(α -хлорвинил- β , β -дифенил)формамиды VII а—г. Растворяли 0,005 моля (2 г) аддукта IV а—г в 7 мл воды (25°). Через 5—10 мин из прозрачного раствора начинал выпадать белый кристаллический продукт гидролиза. Через сутки осадок отфильтровывали, промывали водой до исчезновения ионов хлора, перекристаллизовывали из спирта (табл. 2).

Фильтрат упаривали примерно до объема 5 мл. К полученному раствору прибавляли 2 мл 10 %-ного раствора NaOH и 0,9 г *n*-толуолсульфохлорида. После встряхивания в течение 10 мин осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из спирта и по смешанной т. пл. идентифицировали его, как *N,N*-диметиламид *n*-толуолсульфокислоты, т. пл. $81-82^\circ$, что совпадает с литературными данными [12].

1. Eilingsfeld H., Seefelder M., Weidinger H. Synthesen mit Amidchloriden. 1. Reaktionen an der funktionellen gruppe *N,N*-disubstituierter carbon — säureamidchloride. — Chem. Ber., 1963, N 10, S. 2671—2690.
2. Kantlehner W. Chloromethyleniminium salts (Amid Halides). — In: Iminium salts in organic chemistry / Ed. H. Böhm, H. G. Viehe. New York; London etc.: Wiley, 1979, part 2, p. 65—141.
3. Hooz J., Bridson J. N. Method for the Regiospecific Synthesis of Mannich Bases. Reaction of Enol Borinates with Dimethyl(methylene)ammonium Iodide. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 2, p. 602—603.
4. The α,β -addition of amidchlorides to various unsaturated bonds and the chemistry of the adducts / Y. Ito, S. Katsuragawa, M. Okano, R. Oda. — Tetrahedron, 1967, 23, N 5, p. 2159—2167.
5. Миронова Д. Ф., Выхрестюк Н. И., Кухарь В. П. Присоединение по $\text{C}=\text{N}$ связи кетениминов. Взаимодействие дифенилкетен-*N*-(*n*-толил)имина с *N,N*-диметилдихлорметилениминийхлоридом. — Журн. орган. химии, 1984, 20, № 2, с. 272—276.
6. Stevens C. L., Singhal G. H. Nitrogen analogs of ketenes. 4. Dehydration of amides. — J. Org. Chem., 1964, 29, N 1, p. 34—37.
7. Singhal G. H., Smith H. Q. A novel method for the preparation of ketenes and ketenimines. — J. Chem. and Eng. Data, 1969, 14, N 3, p. 408—410.
8. Органические растворители / А. Вайсберг, Э. Проскауэр и др. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 435 с.
9. Синтезы органических препаратов; В 17-ти т. / Под ред. Б. А. Казанского. — М.: ГОНТИ НКТП, 1938. — Т. 4. 482 с.
10. Общий практикум по органической химии / Под ред. А. Н. Коста. — М.: Мир, 1965. — 410 с.
11. Stevens C. L., French J. C. Nitrogen analogs of ketenes. A new method of preparation. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 3, p. 657—660.
12. Словарь органических соединений: В 3-х т. / Под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэн-берн. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — Т. 3. 977 с.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 05.07.84

УДК 542.953.5:547.83

α -АРИЛТИОАЗАГЕТАРИЛАЦЕТОНИТРИЛЫ

Ю. М. Воловенко, Т. Г. Илькун

Замещенные сульфенилхлориды реагируют с соединениями, содержащими активные метиленовые группы [1, 2]. В данной работе изучено взаимодействие арилсульфенилхлоридов (I) с 2-цианометилазагетероцик-