

Температура плавления измерена на приборе «Тиле» с использованием пирексовых капилляров. УФ-спектры зарегистрированы на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР) для 10^{-4} М растворов веществ в спирте. Для характеристики электронных спектров приводятся $\lambda_{\text{макс}}(\lg E)$. ИК-спектры для всех образцов сняты в таблетках с КВг на приборе «Specord-IR» (ГДР). Частоты для ИК-спектров приведены в см^{-1} . Спектры ПМР измерены на спектрометре ZKR-60 (ГДР), IIIa—е сняты для 0,2 М растворов в CH_3COOH , а Ia—е для 0,2 М растворов — в CDCl_3 . В ПМР-спектрах химические сдвиги приведены в шкале δ относительно сигнала ТМС. Для ПМР-спектров приняты следующие сокращения: с — синглет, д — дублет, т — триплет, к — квартет, м — мультиплет.

Соли 1-метилпиримидо[2,1-а]изоиндол-4-онов (III a-e). Смесь 0,01 моля соответствующего основания II и 0,015 моля алкилирующего агента выдерживали при 130—140° от 60 до 90 мин. После охлаждения плав растирали с 10—15 мл сухого ацетона, отфильтровывали, промывали ацетоном, эфиром. Для анализа вещества кристаллизовали из пропанола-2, а соединения IIIe — из спирта (см. табл. 1).

1-Метилпиримидо[2,1-а]изоиндол-4-оны (I a—e). В 10—15 мл воды растворяли 0,01 моля соответствующей соли III и обрабатывали незначительным избытком 2 N раствора щелочи на холоду. Выпавшие желтые кристаллы основания I отфильтровывали, тщательно промывали водой и высушивали. Для анализа соединения Ia—в кристаллизовали из пропанола-2, остальные — из этилового спирта (табл. 3).

1. Fozard A., Bradscher C. K. Intramolecular photochemical cyclization of 2-halopyridinium salts. — Tetrahedron Letters 1966, N 28, p. 3341—3345.
2. Reuschling D. B., Kröhnke F. Ringschlüsse unter HNO_2 — Abspaltung und C—C Verknüpfung. 2. Synthese neuer Ringsysteme. — Chem. Ber., 1971, 104, N 7, S. 2103—2109.
3. Godfrey J. C. Novel Synthesis of 1, 2, 5, 6-dibenzocyclazine. — J. Org. Chem., 1959, 24, N 4, p. 581.
4. Stefanescu E., Petrovanu M. (p-Tolyl)pyridazinium ylides. 6. New pyridazine compounds with possible biological effects. 3-(p-Tolyl)pyridazinium carbethoxymethylide. — Rev. Med.-chir., 1977, 81, N 2, p. 291—294.
5. Новый способ получения пиримидо(2, 1-а)изоиндолов / Ф. С. Бабичев, А. К. Тылтин, В. А. Ковтуненко, Э. В. Левницкая. — Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 627—629.
6. 3-Хлор-6-алкилизиндоло(2, 1-а)хинозолин-5-оны / А. К. Тылтин, В. А. Ковтуненко, Ф. С. Бабичев, Н. Н. Рытова. — Химия гетероцикл. соединений, 1977, № 8, с. 1129—1131.
7. Бабичев Ф. С., Тылтин А. К., Ковтуненко В. А. 2-Замещенные 6Н-пиримидо(2,1-а)изоиндол-4-оны. — Там же, 1980, № 12, с. 1693.
8. Штерн Э., Тиммонс. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. — М.: Мир, 1974.—191 с.
9. Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. — М.: Атомиздат, 1969.—187 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
6.09.82

УДК 517.544+547.368

СИНТЕЗ 1,1,3,3-ТЕТРААЦИЛ- И 1,1,3,3,3-ПЕНТААЦИЛПРОПАНОВ

И. М. Базавова, В. М. Неплюев

Углеводороды (этан, пропан), содержащие у атомов углерода по два и более электроноакцепторных заместителя, труднодоступны. Интерес к этому классу соединений (некоторые синтезированы совсем недавно [1—3]) обусловлен их необычными химическими свойствами [3, 4], которые только начали изучаться.

Синтез 1,1,3,3-тетраацил- и 1,1,3,3,3-пентаацилпропанов в результате реакции формальдегида (или его тримера) с CN -кислотами, содер-

1, 1, 3, 3-Тетраацил- и 1, 1, 3, 3, 3-пентаацилпропаны (I—XI) (C₆H₅SO₂)₂CHCH₂CR¹R²R³

Соединение	R ¹	R ²	R ³	Выход, %	T _{пл} , °C	Найдено S, %	Брутто-формула
I	H	CH ₃ CO	CH ₃ CO	80	129—130	15,6	C ₁₉ H ₂₀ O ₆ S ₂
II	H	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CO	92	131	11,9	C ₂₉ H ₂₃ O ₆ S ₂
III	H	C ₂ H ₅ SO ₂	C ₂ H ₅ SO ₂	91	164—165	24,8	C ₁₉ H ₂₄ O ₈ S ₄
IV	H	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ SO ₂	98	129—130	16,6	C ₂₈ H ₂₇ O ₇ S ₃
V	H	CH ₃ CO	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ SO ₂	93	137—138	17,8	C ₂₃ H ₂₁ ClO ₇ S ₃
VI	H	C ₆ H ₅ CO	CONH ₂	96	197—198	13,6	C ₂₃ H ₂₁ NO ₆ S ₃
VII	H	C ₆ H ₅ SO ₂	CONH ₂	88	177—178	19,0	C ₂₂ H ₂₁ NO ₇ S ₃
VIII	H	NO ₂	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ SO ₂	94	171—172	6,5*	C ₂₁ H ₁₈ ClNO ₈ S ₃
IX	CN	CONH ₂	CSNH ₆ H ₅	88	107—108	18,5	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₅ S ₃
X	CN	CONH ₂	CSNH ₆ H ₄ CH ₃ - <i>n</i>	85	103—104	18,1	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₅ S ₃
XI	CN	CONH ₂	CSNH ₆ H ₄ Br- <i>n</i>	77	126—127	15,8	C ₂₄ H ₂₀ BrN ₃ O ₅ S ₃

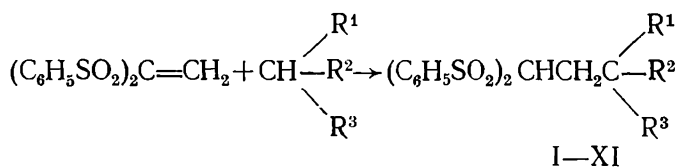
Вычислено S, %	ИК-спектр, см ⁻¹	ПМР-спектр, м. д.
15,7	1140, 1160, 1130 (SO ₂); 1710, 1735 (C=O); 2920, 2880, 3010, 3080 (CH ₂)	
12,1	1150, 1320, 1360 (SO ₂); 1670, 1695 (C=O); 2960, 3070 (CH ₂)	2,86 (2H, т, CH ₂); 5,19 (1H, т, CH); 6,21 (1H, т, CH); 7,35—8,01 (20H, м, ароматические протоны)
25,2	1125, 1145, 1160, 1180, 1320, 1340 (SO ₂); 2940, 3060, 3090 (CH) ₂	
16,9	1150, 1340 (SO ₂); 1675 (C=O); 2930, 2970, 3080 (CH ₂)	2,73 (2H, с, CH ₂); 5,15 (1H, т, CH); 6,06 (1H, к, CH); 7,39—7,90 (20H, м, ароматические протоны)
17,8	1160, 1330 (SO ₂); 1730 (C=O); 2930, 3080, 3110 (CH ₂)	
13,6	1140, 1160, 1330 (SO ₂); 1680, 1700 (C=O); 2900, 3080 (CH ₂); 3360, 3470 (CONH ₂)	
18,9	1155, 1325 (SO ₂); 1680 (C=O); 2940, 3070 (CH ₂); 3350, 3445 (CONH ₂)	
6,5*	1160, 1330, 1360 (SO ₂); 1570 (NO ₂); 2930, 3100 (CH ₂)	3,17 (2H, т, CH ₂); 5,43 (1H, т, CH); 6,40 (1H, т, CH); 7,55—7,99 (14H, м, ароматические протоны)
18,2	1160, 1335 (SO ₂); 1525 (C=S); 1645 (C=O); 2205 (C≡N); 2930, 3070 (CH ₂); 3380 (CONH ₂)	
17,8	1155, 1340 (SO ₂); 1520 (C=S); 1650 (C=O); 2200 (C≡N); 2930, 3080 (CH ₂); 3380 (CONH ₂)	
15,6	1160, 1335 (SO ₂); 1520 (C=S); 1645 (C=O); 2210 (C≡N); 3080 (CH ₂); 3380 (CONH ₂)	

* Cl.

жащими два или три электроноакцепторных заместителя у одного углеродного атома, неэффективен из-за ограниченного круга СН-кислот, вступающих в эту реакцию.

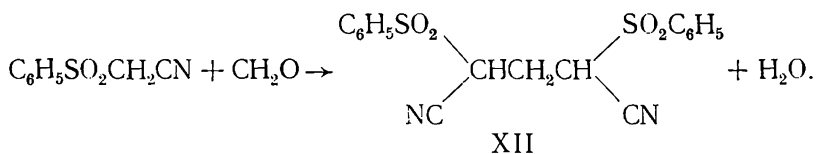
Нами было показано [2, 3], что синтезированные недавно [5] и ставшие легкодоступными 1,1-бис-(арилсульфонил)этенy, как активные акцепторы в реакции Михаэля, в определенных условиях вступают в реакции с некоторыми СН-кислотами, образуя 1,1,3,3-тетраацил- и 1,1,3,3,3-пентаацилпропаны. В данной работе изучена реакция 1,1-бис-(фенилсульфонил)этена с широким кругом СН-кислот, содержащих у одного углеродного атома два и три электроноакцепторных (ацильных) заместителя.

Реакции 1,1-бис-(фенилсульфонил)этена с СН-кислотами легко протекают в безводных полярных растворителях (ацетонитрил) в присутствии ионов фтора как катализатора. В этих условиях 1,1-бис-(фенилсульфонил)этен реагирует с β-дикетонами, алифатическими β-дисульфонами, β-кетосульфонами, амидами бензоил- и фенилсульфонилуксусных кислот, β-нитросульфонами и ариламидами карбамоилцианотиоуксусной кислоты, образуя с высоким выходом 1,1,3,3-тетраацил (I—VIII)- и 1,1,3,3,3-пентаацилпропаны (IX—XI).



$R^1=H$ (I—VIII), CN (IX—XI); $R^2=COCH_3$ (I, V), COC_6H_5 (II, IV, VI), $SO_2C_2H_5$ (III), $SO_2C_6H_5$ (VII), NO_2 (VIII), $CONH_2$ (IX—XI); $R^3=COCH_3$ (I), COC_6H_5 (II), $SO_2C_2H_5$ (III), $SO_2C_6H_5$ (IV), $n-C_6H_4SO_2$ (V, VIII), $CONH_2$ (VI, VII), $CSNHC_6H_5$ (IX), $CSNHC_6H_4CH_3-n$ (X), $CSNHC_6H_4Br-n$ (XI).

1,3-Дифенилсульфонил-1,3-дицианопропан (XII) был получен конденсацией фенилсульфонилacetонитрила с параформом в бензоле в присутствии триэтиламина:



Строение и индивидуальность синтезированных 1,1,3,3-тетраацил- и 1,1,3,3,3-пентаацилпропанов подтверждается способами их синтеза, ИК- и ПМР-спектрами и данными элементного анализа (таблица).

ИК-спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре UR-20 в таблетках КВг. Спектры ПМР записаны на приборе «Bruker WR-200» с рабочей частотой 200 МГц в ацетоне (d_6) и приведены в м. д. по отношению к ГМДС.

1, 1, 3, 3-Тетраацил- и 1, 1, 3, 3, 3-пентаацилпропаны (I—XI). Смесь 0,001 моля 1,1-бис-(фенилсульфонил)этена, 0,001 моля соответствующей СН-кислоты, 0,00005 моля триэтилбензиламмоний хлорида и 0,00025 моля безводного фтористого калия в 10 мл безводного ацетонитрила перемешивали 3 ч при 20° и выливали на лед (200 г). Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизовали из спирта или его смеси с уксусной кислотой. Бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в большинстве полярных органических растворителей, нерастворимы в воде. Выходы, константы, данные элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров соединений I—XI приведены в таблице.

1, 3-Дифенилсульфонил-1, 3-дицианопропан (XII). Смесь 0,006 моля фенилсульфонилacetонитрила, 0,001 моля параформа и 1 мл триэтиламина в 20 мл безводного бензола нагревали 3 ч при 80°, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 5 мл бензола и сушили. Бесцветные иглы. Выход 58%; т. пл. 217° (из спирта). ИК-спектр, cm^{-1} : 2930, 3080 (CH_2); 2245 ($C\equiv N$); 1340, 1150 (SO_2). ПМР-спектр δ , м. д.: 2,76 (2H, с, CH_2); 6,86 (2H, с, CH); 7,54—8,01 (10H, м, ароматические протоны).

Найдено, %: С 54,7; Н 3,3; N 7,3. $C_{17}H_{14}N_2O_4S_2$. Вычислено, %: С 54,6; Н 3,1; N 7,5.

1. *Cyanocarbon chemistry*. III Addition reactions of tetracyanoethylene /W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. C. Krespan. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 11, p. 2783—2788.
2. *Неплюев В. М.* 1,1,3,3-Тетраарилсульфонил-3-метилсульфонил- и 3-цианопропаны. — Журн. орган. химии, 1981, 17, № 10, с. 2232—2233.
3. *Базавова И. М., Неплюев В. М., Лозинский М. О.* Реакции 1, 1-бис(арилсульфонил)этенов с нуклеофильными и электрофильными реагентами. — Там же, 1982, 18, № 4, с. 865—869.

4. Необычные реакции 1, 1, 2, 2-тетрацианоэтана / О. Е. Насакин, Г. Н. Петров, В. В. Алексеев, В. К. Промоненков. — Журн. общ. химии, 1981, 51, № 4, с. 964.
 5. Carpino L. A. Functionalization of bis(phenylsulfonyl) methane. — J. Org. Chem., 1973, 38, N 15, p. 2600—2603.

Институт органической химии АН УССР,
 Киев

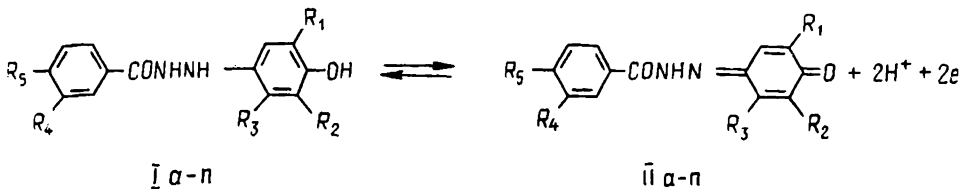
Поступила
 9.09.82

УДК 547.567.5

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ АРОИЛГИДРАЗОНОВ 1,4-БЕНЗОХИНОНОВ

К. С. Бурмистров, В. В. Белов, С. И. Бурмистров

Продолжая исследования окислительно-восстановительных потенциалов хинониминов [1] и их аналогов [2], мы измерили потенциалы систем ароилгидразон-1,4-бензохинона (IIa—п) — N¹-ароил-N²-(4-оксиарил)-гидразин (Ia—п):



Соединения I синтезированы восстановлением соответствующих ароилгидразонов II 2,6-диизопропилгидрохиноном в бензоле или дитионитом натрия в водно-метанольной смеси. Возможность использовать в качестве восстановителя 2,6-диизопропилгидрохинон, несмотря на его более высокий в сравнении с I окислительно-восстановительный потенциал (0,490 В [3]), объясняется выведением I из реакционной зоны за счет их низкой растворимости.

Ароилгидразины I под действием окислителей (кислород воздуха, тетраацетат свинца, окись ртути, двуокись свинца и др.) легко окисляются до соответствующих гидразонов II. В ИК-спектрах соединений I имеется интенсивный пик поглощения около 1640 см⁻¹ (C=O-группа) и ряд пиков в области 3200—3500 см⁻¹ (группы NH и OH).

Наличие хиноидной структуры в ароилгидразонах 1,4-бензохинонов позволяет рассматривать их как замещенные хинонмоноимины, в которых заместителем при атоме азота является ароиламидогруппа. Ранее было показано, что амидразоны 2,6-диизопропил-1,4-бензохинона существуют исключительно в хиноидном состоянии. Азоформы не обнаружены даже в неполярных растворителях [4]. Одной из причин этого является, видимо, низкое значение окислительно-восстановительных потенциалов указанных амидразонов. Действительно, вследствие низких электроноакцепторных свойств заместителя при атоме азота понижение электронной плотности в хиноидном цикле невелико, что должно привести к низкому значению потенциала [1]. Измерение нами окислительно-восстановительных потенциалов систем I—II подтвердило эти предположения.

Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов систем I—II и N-аренсульфонилхинониминов [1] показывает, что замена аренсульфонильной группы на радикал AgCONH — снижает потенциал хиноидной системы примерно на 0,3 В. На примере исследованных соединений легко проследить влияние введения мостиковой NH-группы на окислительно-восстановительный потенциал хинониминов — потенциал N-ароилхинониминов (без мостиковой группы) [3] выше, чем у ароилгидразонов хинонов, примерно на 0,35 В.