

1.17 г (74 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.22 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=7.0$  Гц); 3.63–4.00 м и 3.81 с (6H,  $3\text{CH}_2$ ); 4.13 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=7.0$  Гц); 4.51 м (1H, CH); 7.17 с (1H, протон тиазольного ядра); ~10.00 уш. с (NH).

Основания X а-в и XI а,б получали исходя из 1 ммоль солей VIII а,б,в и IX а,б в соответствии с методом Б, приведенным выше для получения соединений III а,б. Продукты X а-в выделились в твердом виде, а соединения XI а и XI б — в виде масла, которое закристаллизовалось в течение 3–4 сут. Соединения X а-в очищали перекристаллизацией из этанола, а XI а,б — из смеси этанол—ацетон 1:1.

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X а). Выход 0.25 г (72 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.72–3.80 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ); 4.13 м (1H, CH); 7.28–7.51 м (4H) и 7.91–7.94 м (2H) — протоны бензольного и тиазольного ядер; 8.60 уш. с (NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X б). Выход 0.31 г (77 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.45–3.61 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ); 4.10 м (1H, CH); 7.29–7.45 м (3H, ArH); 7.52 с (1H, протон тиазольного ядра); 7.91–7.94 м (2H, ArH); ~8.60 уш. с (NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-фенил-2-тиазолил)тиазол (X в). Выход 0.35 г (81 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.61–3.79 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ); 4.13 м (1H, CH); 7.40–7.51 м (3H, ArH); 7.93–7.95 м (2H, ArH); 8.87 уш. с (1H, NH).

2-Амино-4,5-дигидро-5-(бромметил)-N-(5-бром-4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазол (XI а). Выход 0.23 г (52 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.20 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=7.2$  Гц); 3.61 с (2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.66–3.78 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ); 4.11 к и ~4.10 уш. с (3H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}$ ); 8.82 уш. с (1H, NH).

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 31.10.2005

УДК 547.514.7 + 547.62

Д.А. Писаненко, Ю.И. Смирнов-Замков, Ю.И. Сребродольский

## РЕАКЦИЯ 3-(2-АЛКОКСИФЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТЕНОВ С ФЕНОЛОМ И ЕГО ЭФИРАМИ В ПРИСУТСТВИИ $\text{VF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$

Изучена реакция 3-(2-метокси- и этоксифенил)циклопентенов с фенолом, анизолом и фенетолом в присутствии  $\text{VF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  при 60–85 °С в растворителе  $\text{CCl}_4$ . Установлено, что вместо ожидаемых 1,2- и 1,3-дизамещенных циклопентанов образуются 1,1-диарилциклопентаны, ионному гидрированию подвергается толь-

© Д.А. Писаненко, Ю.И. Смирнов-Замков, Ю.И. Сребродольский, 2007

2-Амино-4,5-дигидро-5-(иодметил)-N-(4-карбэтоксиметил-2-тиазолил)тиазол (XI б). Выход 0.33 г (80 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.20 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=7.2$  Гц); 3.45–3.55 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ); 3.62 с (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.10 к и 4.11 м (3H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}$ ); 6.84 с (1H, протон тиазольного ядра); ~8.52 уш. с (NH).

РЕЗЮМЕ. Показано, що циклізація N-гетарил-N'-2-пропенілтіосечовин під дією бромю або йоду приводить до утворення 2-аміно-4,5-дигідро-5-(галогенометил)-N-гетарилтіазолів. Вивчено вплив прироби розчинника, а також надлишку циклізуючого агента на перебіг реакції.

SUMMARY. It was stated, that cyclization of N-hetaryl-N'-2-propenylthioureas under action of bromine or iodine gives a rise to 2-amino-4,5-dihydro-5-(halogenmethyl)-N-hetarylthiazoles. It was studied influence of cyclizing agent surplus on occur of the reaction.

1. Gabriel S. // Ber. -1889. -22, № 2. -S. 2984—2991.
2. Дегурко Т.А., Станинец В.И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1973. -35, № 4. -С. 345—347.
3. Зборовский Ю.Л., Орысык В.В., Добош А.А. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 8. -С. 1255—1262.
4. Зборовский Ю.Л., Орысык В.В., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. и фарм. химии. -2003. -1, вып. 3-4. -С. 80—86.
5. Vxdeker J., Hauser S., Selle U., Kxppel H. // J. Prakt. Chem. -1974. -316, № 6. -S. 881—885.
6. Новиков Е.Г., Швецова-Шиловская К.Д., Мельников Н.Н. и др. // Химия гетероциклических соединений. Азотсодержащие гетероциклы. -Рига: Зинатне, 1967. -Сб. 1. -С. 232, 233.
7. Каранов Э., Васильев Г. // Докл. АН СССР. -1964. -156, № 4. -С. 957—960.
8. Sahu M., Garnaik B.K., Behera R.K. // Ind. J. Chem. -1987. -26 В, № 8. -P. 779—781.

ко 3-(2-метоксифенил)циклопентен. При увеличении количества катализатора и повышении температуры наблюдается расщепление 1,1-диарилциклопентанов. Представлены схемы реакций, обсуждается влияние строения олефинов на соотношение продуктов реакций.

Окси- и алкоксизамещенные диарилциклопентаны представляют интерес как синтетические антиоксиданты для биохимических процессов [1] и стабилизаторы специальных полимеробразующих композиций [2], однако методы их получения, особенно несимметричных замещенных, недостаточно эффективны [3]. Только для синтеза несимметричных 1,1-диарилциклопентанов известен простой одностадийный метод, основанный на арилалкилировании аренов 1-арилциклопентенами [4], но последние получают многостадийным синтезом с применением магнийорганических соединений. В предварительном сообщении [5] нами было показано, что для этого метода вместо указанных олефинов можно использовать легкодоступные 3-арилциклопентены, получаемые на основе 1,3-циклопентадиена [6].

Продолжая работу [5], мы изучили арилалкилирование фенола, анизола и фенетола 3-(2-метоксифенил)циклопентенами (I—II) в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  с целью определения основных условий синтеза несимметричных 1,1-диарилциклопентанов. Реакцию проводили при мольных отношениях реагентов и катализатора 3–5:1:0.3–1.5 и температуре 60 и 85 °C в течение 1–14 ч в растворителе  $\text{CCl}_4$ . Установлено, что в присутствии 0.3 моль катализатора и температуре 60 °C основными продуктами реакции являются 1,1-диарилциклопентаны (III—VIII) и осуществляется ионное гидрирование только олефина (I). При повышении температуры до 85 °C и увеличении количества катализатора до 0.5–1.5 моль в реакционной смеси в небольших количествах обнаружи-

ваются арилциклопентаны (X—XII) и 1-(2-алкоксифенил)циклопентены (XIII—XIV) (схема 1). Зависимость выхода и состава продуктов от условий реакции приведена в табл. 1 и 2.

Из полученных данных следует, что вместо ожидаемых 1,2- и 1,3-дизамещенных циклопентанов в реакции образуются только 1,1-диарилциклопентаны (схема 2). Образование последних можно объяснить, вероятно, как результат быстрой изомеризации вторичных арилциклопентильных катионов в более стабильный третичный катион за счет последовательных 1,2-гидридных сдвигов:

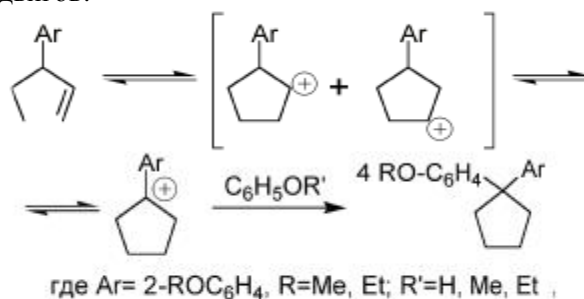
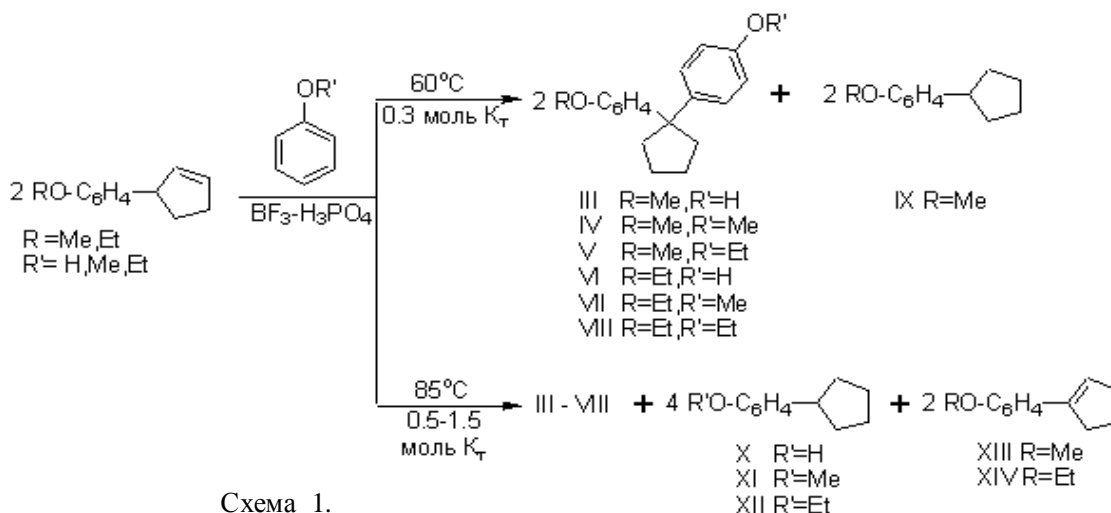


Схема 2.

В опытах с олефином (I) в значительном количестве образуется 2-метоксифенилциклопентан (IX) — продукт ионного гидрирования при диспропорционировании исходного олефина, схема осуществления которого приведена для 3-(4-алкоксифенил)циклопентенов в работах [7, 8]. Следует отметить, что отщепление гидрид-иона от бензильного С-атома может происходить легче для олефина (I),



Т а б л и ц а 1

Взаимодействие 3-(2-метоксифенил)циклопентена с фенолом и его эфирами в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 

Номер опыта *	Мольное отношение реагентов и катализатора	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Выход, %			1-(2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ )-циклопентен
				Циклопентаны			
				1-(2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ )-1-(4- $\text{R}'\text{OC}_6\text{H}_4$ )-	2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ -	4- $\text{R}'\text{OC}_6\text{H}_4$ -	
Фенол							
1	5:1:0.3	60	12	49.7	25	—	—
2	3:1:0.5	85	3	31.0	31.6	2.7	—
Анизол							
3	5:1:0.3	60	12	38.4	21.6	—	—
4	3:1:0.5	85	3	23.7	34.4	3.5	—
5	3:1:1.5	85	1	15.4	37.8	5.8	0.4
Фенетол							
6	5:1:0.3	60	12	33.9	24.1	—	—
7	3:1:0.5	85	3	20.1	34.9	2.8	2.1
8	3:1:1.5	85	1	14.2	32.6	4.5	8.0

\* Опыты 1—2:  $\text{R}'=\text{H}$ ; 3—5:  $\text{R}'=\text{Me}$ ; 6—8:  $\text{R}'=\text{Et}$ ; в продуктах опытов 7—8 идентифицирован анизол.

Т а б л и ц а 2

Взаимодействие 3-(2-этоксифенил)циклопентена с фенолом и его эфирами в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 

Номер опыта *	Мольное отношение реагентов и катализатора	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Выход, %	
				Циклопентаны	
				1-(2- $\text{EtOC}_6\text{H}_4$ )-1-(4- $\text{R}'\text{OC}_6\text{H}_4$ )-	4- $\text{R}'\text{OC}_6\text{H}_4$ -
Фенол					
1	5:1:0.3	60	10	76.3	—
2	3:1:0.5	85	4	53.9	5.4
Анизол					
3	5:1:0.3	60	14	73.4	—
4	3:1:0.5	85	5	52.8	7.5
Фенетол					
5	5:1:0.3	60	14	70.3	—
6	3:1:0.5	85	5	49.8	5.9

\* Опыты 1—2:  $\text{R}'=\text{H}$ ; 3—4:  $\text{R}'=\text{Me}$ ; 5—6:  $\text{R}'=\text{Et}$ ; в продуктах опытов 2 и 4 идентифицирован фенетол.

чем для 3-(4-метоксифенил)циклопентена, так как присутствие метоксигруппы в *o*-положении увеличивает электронную плотность на бензильном С-

атоме, что подтверждается смещением сигнала бензильного протона в ПМР-спектре в область слабого поля (4.18 м.д.) по сравнению с сигналом для *n*-изомера (3.73 м.д.) (схема 3).

Других продуктов диспропорционирования 1- и 2-арилциклопентадиенов-1,3 в реакционной смеси не обнаружено, что, вероятно, связано с полимеризацией их в условиях кислотного катализа.

При наличии в *o*-положении более объемной этоксигруппы ионного гидрирования олефина (II) не наблюдается, что, возможно, объясняется нарушением копланарности и снижением стабильности соответствующего третичного катиона, влияющей на его активность в качестве акцептора гидрид-иона [9].

Стерический фактор этоксигруппы, вероятно, влияет и на возможность образования арилциклопентенильных катионов, что приводит к уменьшению способности олефина (II) отдавать гидрид-ион. Это под-

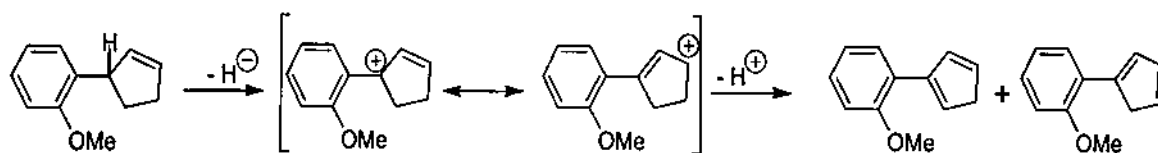


Схема 3.

тверждается заметным увеличением выхода продуктов арилциклопентилирования — 1,1-диарилциклопентанов (III—VIII) до 49—76 % (табл. 1, 2) по сравнению с реакцией 3-(4-алкоксифенил)-циклопентенов в этих же условиях, где выход таких соединений не превышает 12—22 % и преобладают процессы ионного гидрирования исходных олефинов и их димеров [10].

При увеличении количества катализатора до 0.5—1.5 моль и повышении температуры до 85 °С, как и в реакции 3-(4-алкоксифенил)-циклопентенов с этими же аренами, наблюдается расщепление 1,1-диарилциклопентанов (III—VIII) по связи C—C<sub>Ar</sub>, причем расщеплению преимущественно подвергается более стерически доступная связь с *п*-замещенным арильным фрагментом, что подтверждается продуктами этого процесса (табл. 1, 2).

Таким образом, изменяя условия проведения изученной реакции, можно осуществить препаративное получение несимметричных 1,1-диарилциклопентанов с достаточно высоким выходом.

Реакцию олефинов (I—II) с фенолом и его эфирами, выделение и идентификацию продуктов реакции, ГЖХ-анализ, ИК- и ПМР-спектрометрию осуществляли, как описано ранее [10].

Методом ГЖХ с использованием эталонных образцов в продуктах реакции олефинов (I—II) с фенолом, анизолом и фенетолом были идентифицированы соединения IX—XIV. Синтез эталонных образцов этих соединений осуществляли по известным методикам [4, 10]. Препаративно выделены следующие 1,1-диарилциклопентаны:

III — с т.пл. 125—126 °С (из этанола). ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 758, 820, 832 (δ СН, 1,2- и 1,4-зам. бензол), 1052 (γ С—О), 3257—3520 (γ ОН). ПМР-спектр, м.д.: 1.65—1.67 м и 2.20—2.23 м (4Н и 4Н цикла), 3.60 с (3Н, СН<sub>3</sub>), 4.80 с (1Н, ОН), 6.75 м и 7.22 м (4Н и 4Н, аром.).

Найдено, %: С 80.44, Н 7.50. С<sub>18</sub>Н<sub>20</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 80.56, Н 7.52.

IV — с т.пл. 83 °С (из петролейного эфира), по [10] т.пл. 82—83 °С; V — с т.пл. 62.5 °С (из петролейного эфира), по [10] т.пл. 62—63 °С; VI — с т.пл. 118 °С (из этанола), по [5] т.пл. 118—119

°С; VII — с т.пл. 91—92 °С (из петролейного эфира), по [5] т.пл. 92 °С; VIII — с т.пл. 86—87 °С (из петролейного эфира), по [5] т.пл. 87 °С.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено реакцію 3-(2-метокси- і етокси-феніл)циклопентенів з фенолом, анізолом і фенетолом у присутності BF<sub>3</sub>Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> при 60—85 °С у розчиннику ССl<sub>4</sub>. Встановлено, що замість очікуваних 1,2- та 1,3-дизаміщених циклопентанів утворюються 1,1-діарилциклопентани, йонного гідрювання зазнає тільки 3-(2-метоксифеніл)циклопентен. При збільшенні кількості катализатору та підвищенні температури спостерігається розщеплення 1,1-діарилциклопентанів. Наведено схеми реакцій і обговорюється вплив будови олефінів на співвідношення продуктів реакцій.

**SUMMARY.** The reaction of 3-(2-methoxy- and ethoxyphenyl)cyclopentenes with phenol, anisole and phenetole in the presence BF<sub>3</sub>Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> at 60—85 °С in solvent ССl<sub>4</sub> was studied. It was found that instead of expected 1,2- and 1,3-disubstituted cyclopentanes 1,1-diaryl cyclopentanes are formed, ionic hydrogenation of 3-(2-methoxyphenyl)cyclopentene is realized only. At raising of temperature and increasing amounts of catalyst decomposition of 1,1-diaryl cyclopentanes is observed. The routes of reactions are presented and the influence of olefine structures on the ratio of reaction products is discussed.

1. *Pat. 0574510 EP/WO 92/15294*, МПК<sup>5</sup> А61К31, С07D 409/08. -Publ. 17.09.92.
2. *Фельдблюм В.Ш.* Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. -М.: Химия, 1982.
3. *Петров Ал.А.* Химия нафтенев. -М.: Наука, 1976.
4. *Завгородний С.В., Козликовский Я.Б.* // Журн. орган. химии. -1972. -**8**, № 4. -С. 799—803.
5. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Там же. -1991. -**27**, № 7. -С. 1581, 1582.
6. *Сребродольская И.И., Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Изв. вузов, Химия и хим. технология. -1975. -**18**, № 3. -С. 491—493.
7. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Там же. -1976. -**19**, № 12. -С. 1916, 1917.
8. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Журн. орган. химии. -1978. -**14**, № 4. -С. 870.
9. *Парнес З.Н., Курсанов Д.Н.* Реакции гидридного перемещения в органической химии. -М.: Наука, 1969.
10. *Писаненко Д.А., Смирнов-Замков Ю.И.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 2. -С. 113—118.