

- 73, № 1–2. -С. 51—56.
5. Васькевич А.И., Туров А.В., Станинец В.И. // Там же. -2007. -73, № 3–4. -С. 60—63.
6. Васькевич А.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2007. -43, № 10. -С. 1530—1535.
7. Васькевич А.И., Бентя А.В., Станинец В.И. // Там же. -2009. -45, №. 12. -С. 1848—1853.
8. Бентя А.В., Васькевич Р.И., Туров А.В. и др. // Там же. -2011. -47, № 7. -С. 1049—1056.
9. Zefirov N.S., Sadovaja N.K., Maggerramov A.M. et al. // Tetrahedron. -1975. -31. -Р. 2948—2952.
10. Зефиоров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример М.З. // Докл. АН СССР. -1978. -240, № 4. -С. 858—861.
11. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2000. -36. -С. 1091—1096.

Институт органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 20.03.2012

УДК 547.741 + 547.751

К.И.Петко, Д.И.Данилко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРЕТИЛЕНА С НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ АЗОЛОВ

Исследованы реакции натриевых солей бензимидазола, имидазола, индола и пиррола с тетрахлорэтиленом. Впервые получены с препаративным выходом 1-трихлорвинильные производные этих гетероциклов и 1,2-транс-дихлордигетарилэтилены.

ВВЕДЕНИЕ. Систематические исследования гетероциклических соединений с полигалогенированными заместителями у атома азота начаты относительно недавно. Тем не менее среди этих соединений уже известны практически полезные продукты — гербициды сульфентразон [1] и карфентразон [2]. Ранее в отделе химии фторорганических соединений под руководством профессора Л.М.Ягупольского были проведены работы по синтезу и исследованию полигалоперфторалкилированных по атому азота гетероциклов [3—8]. Были исследованы реакции натриевых или калиевых солей гетероциклов с большинством доступных в настоящее время полигалоперфторалканов и алкенов и отработаны методы введения в гетероциклическое ядро насыщенных или не насыщенных полностью галогенированных групп. С другой стороны, как оказалось, химическое поведение в таких реакциях доступного тетрахлорэтилена не было изучено. Хорошо известны реакции тетрахлорэтилена с серосодержащими [9—11] и селеносодержащими [12] нуклеофилами, приводящие к замене от одного до всех четырех атомов хлора. При замене двух атомов хлора всегда образовывались более выгодные транс-изомеры. Есть несколько примеров реакций с производными фе-

нолов [13], а взаимодействие с азолами практически не изучалось. Известно только несколько примеров введения трихлорвинильной группы в молекулу урацила [14] или пуриновых оснований [15], осуществленных с низким выходом.

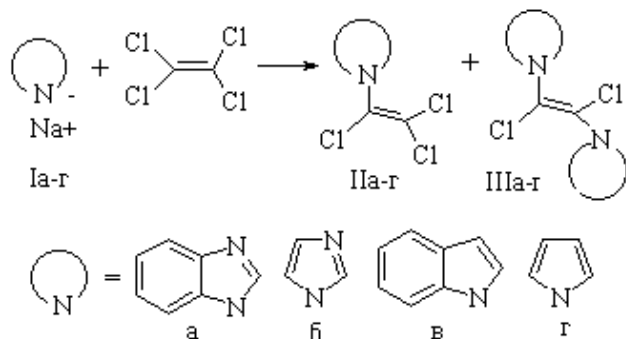
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе исследовано взаимодействие натриевых солей азолов с тетрахлорэтиленом. В качестве объектов выбраны наиболее часто встречающиеся при синтезах биологически активных соединений гетероциклы — бензимидазол (I а), имидазол (I б), индол (I в) и пиррол (I г). Анионы данных гетероциклов значительно различаются по нуклеофильности. Бензимидазолил натрий наименее нуклеофилен, а пирролил натрий наиболее нуклеофилен. Соответственно индол и имидазол занимают промежуточное положение.

Проведенные исследования показали, что скорость взаимодействия с тетрахлорэтиленом и выход продуктов реакции четко коррелируют с нуклеофильностью аниона гетероцикла. Так, в случае бензимидазолил натрия реакция с двукратным избытком тетрахлорэтилена происходила только при нагревании до 90 °С и выдерживании реакционной смеси при этой температуре в течение 2 ч. При этом конверсия была не-

© К.И.Петко, Д.И.Данилко, 2012

полной, выход продукта — 1-трихлорвинил-бензимидазола (II а) составлял всего 17 %. В отличие от бензимидазола аналогичные реакции с натриевыми солями имидазола и индола проходили уже при комнатной температуре с незначительным экзотермическим эффектом. Выходы 1-трихлорвинил азолов составляли 45 (II б) и 64 % (II в) соответственно. Несколько более низкий выход продукта в случае имидазола, возможно, объясняется частичной водорастворимостью соединения II б. При кристаллизации кубового остатка от перегонки соединения II в получен продукт замещения двух атомов хлора — 1,2-транс-дихлордииндолилэтилен (III в) с выходом около 8 %. Очевидно, что при другом соотношении реагентов можно добиться препаративного выхода этого продукта. При проведении этой реакции в условиях недостатка тетрахлорэтилена (мольное соотношение 1:2) при 50 °С (метод Б) продукт III в был получен с выходом около 65 %. Сырой продукт содержал примеси, образовавшиеся в результате более полного замещения атомов хлора на гетероциклические остатки, которые были отделены кристаллизацией.

Взаимодействие пирролил натрия с тетрахлорэтиленом в ДМФА происходило быстро с мощным экзотермическим эффектом. Наблюдалось саморазогревание реакционной смеси до 80—90 °С в течение 1—2 мин. Через 5 мин реакция полностью заканчивалась. 1-Трихлорвинил-пиррол (II г) был получен с выходом 70 %. Кроме того, при кристаллизации кубового остатка было выделено около 10 % 1,2-транс-дихлорди-пирролилэтилена (III г). Проведение реакции в условиях недостатка тетрахлорэтилена при 50 °С позволило получить продукт III г с выходом около 48 %. Количество примесей более полного замещения атомов хлора на гетероциклические остатки было больше, чем в случае индола.



Выходы продуктов II а–г и III в,г (τ — время релаксации)

Соединение	II а–г, %	τ, мин	T, °С	III в,г, %
I а	17	120	90*	—
б	45	40	35	Не выделен
в	64	20	45	8
г	70	5	80	10

* Внешний нагрев реакционной массы.

Соединения II а–г и III в–г устойчивы к действию влаги воздуха. Жидкие продукты II б–г обладают характерным запахом. При длительном хранении (более месяца) они частично разлагаются с образованием окрашенных в желто-оранжевый цвет твердых примесей.

Таким образом, нами исследованы реакции натриевых солей наиболее широко известных азолов с тетрахлорэтиленом. Получены с препаративным выходом соответствующие 1-трихлорвинилазолы и 1,2-дихлордигетарилэтилены.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Varian VXR-300 (рабочая частота 300 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ. Диметилформаид перегоняли при атмосферном давлении над гидридом кальция.

Взаимодействие азолов I а–г с тетрахлорэтиленом. Метод А. К суспензии 1.1 г (0.022 моль) 50 %-го гидроксида натрия (в минеральном масле) в 20 мл свежеперегнанного безводного диметилформаида прикапывали раствор 0.02 моль соответствующего азоло I а–г в 20 мл безводного диметилформаида. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре и затем добавляли в один прием 6.7 г (0.04 моль) тетрахлорэтилена. В случае I а реакционную смесь нагревали, в остальных случаях происходил саморазогрев реакционной массы. Время реакции и выходы продуктов II а–г и III в,г приведены в таблице. К реакционной массе добавляли 200 мл воды, выпавший продукт экстрагировали гексаном (3×100 мл), гексановые вытяжки промывали водой от остатков ДМФА (3×150 мл) и сушили MgSO₄. Гексан упаривали на ротонном испарителе, остаток кристаллизовали из гексана выдерживанием в холодильнике

(II а) или перегоняли в вакууме водоструйного насоса в случае продуктов II б–г. Кубовый остаток после перегонки продуктов II в, г кипятили со 100 мл гексана в присутствии 1 г силикагеля. Фильтровали горячий раствор и упаривали гексан до объема 10 мл. Выпавший при охлаждении продукт (III в, г) отфильтровывали и сушили на воздухе.

N-Трихлорвинилбензимидазол (II а). $T_{\text{пл}} = 53\text{--}54\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.2–7.8 м (4H аром.), 8.45 с (1H, CH).

Найдено, %: Cl 41.77. $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: Cl 42.57.

N-Трихлорвинилимидазол (II б). $T_{\text{кип}} = 112\text{--}114\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.15 с (1H, CH), 7.18 с (1H, CH), 7.83 с (1H, CH).

Найдено, %: Cl 54.12. $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: Cl 53.87.

N-Трихлорвинилиндола (II в). $T_{\text{кип}} = 147\text{--}149\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6.72 д ($J=3.5$ Гц, 1H, CH), 7.25–7.35 м (3H, H аром), 7.64–7.70 м (2H, H аром).

Найдено, %: Cl 42.61. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}$. Вычислено, %: Cl 43.14.

N-Трихлорвинилпиррола (II г). $T_{\text{кип}} = 93\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6.28 т ($J=5$ Гц, 2H, CH), 6.83 т ($J=5$ Гц, 2H, CH).

Найдено, %: Cl 54.78. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{N}$. Вычислено, %: Cl 54.14.

1,2-транс-Дихлордииндолилэтилен (III в). $T_{\text{пл}} = 158\text{--}159\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6.74 д ($J=3.5$ Гц, 2H, CH), 7.22–7.35 м (6H, H аром.), 7.71–7.78 м (4H, H аром).

Найдено, %: Cl 21.38. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: Cl 21.67.

1,2-транс-Дихлордипирролилэтилен (III г). $T_{\text{пл}} = 126\text{--}127\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6.29 т ($J=5$ Гц, 4H, CH), 6.88 т ($J=5$ Гц, 4H, CH).

Найдено, %: Cl 30.92. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: Cl 31.22.

Взаимодействие азолов I а–г с тетрахлорэтиленом. Метод Б. К полученному по методу А натриевому производному соответствующего азола прибавляли в один прием 1.66 г (0.01 моль) тетрахлорэтилена. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выливали в 200

мл воды. Выпавший осадок кристаллизовали дважды — из гексана, а затем из этанола с водой (1:1). Получали продукты III в и III г с выходами 64 и 48 % соответственно.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакції натрієвих солей бензімідазолу, імідазолу, індолу та пірролу з тетрахлороетиленом. Отримано з препаративним виходом 1-трихлорвінільні похідні цих гетероциклів та 1,2-дихлордигетарилетилену.

SUMMARY. The reactions between sodium derivatives of benzimidazole, imidazole, indole and pyrrole with tetrachloroethylene. 1-Trichlorovinyl derivatives of correspondent heterocycles and 1,2-dichlorodihetarylenes were obtained in preparative yields.

ЛИТЕРАТУРА

1. Becker J. Inventory of Industrial Fluorine-biochemicals. -Paris: Eyrolelles, 1996.
2. Dayan F.E., Duke S.O., Weete J.D., Handrock G. // Pestic. Sci. -1999. -**51**, № 1. -P. 65–73.
3. Petko K.I., Yagupolskii L.M. // J. Fluorine Chem. -2001. -**106**, № 2. -P. 211–214.
4. Yagupolskii L.M., Yagupolskii Yu.L., Sokolenko T.M., Petko K.I. // Ibid. -2005. -**126**, № 5. -P. 669–672.
5. Ягупольский Л.М., Соколенко Т.М., Петко К.И. // Изв. РАН. Сер. хим. -2005. -№ 3. -С. 781–787.
6. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Bezudnii A.V., Sokolenko T.M. // J. Fluorine Chem. -2005. -**126**, № 9. -P. 1342–1346.
7. Yagupolskii L.M., Petko K.I. // Synth. Commun. -2006. -**36**, № 14. -P. 1967–1972.
8. Petko K.I., Kot S.Y., Yagupolskii L.M. // J. Fluorine Chem. -2008. -**129**, № 11. -P. 1119–1123.
9. Prilezhaeva E.N., Donzova, N.E., Petukhova N.P., Bogdanov V.S. // Gazzetta Chim Italiana. -1990. -**120**, № 4. -P. 235–240.
10. Tiecco M., Testaferri L., Tingoli M. et al. // J. Org. Chemistry. -1983. -**48**, № 25. -P. 4795–4800.
11. Петухова Н.П., Донцова Н.Е., Прилежаева Е.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -**28**, № 2. -С. 467–470.
12. Мартынов А.В., Мирскова А.Н., Ворноков М.Г. // Журн. орган. химии. -1989. -**25**, № 8. -С. 1773–1780.
13. Tanimoto S., Shukabata A., Idzikudzi R. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1976. -**49**, № 10. -P. 1931–1936.
14. Joshi R.V., Kessel D., Corbett T.H., Zemlicka J. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. -1992. -№ 6. -P. 513–514.
15. Joshi R.V., Xu Ze-Qi., Ksebati M.B. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. -1994. -№ 8. -P. 1089–1098.