

УДК 547.859+772.2

1,2-ДИАМИНОАЗОЛЫ В РЕАКЦИЯХ С α,β -НЕНАСЫЩЕННЫМИ КЕТОНАМИ

© 2002 Н.Н.Колос, Б.В.Папонов, В.Д.Орлов

Статья посвящена обсуждению новых результатов по реакционной способности ряда вицинальных диаминоазолов в реакциях с халконами и α -бромхалконами. Указанные диамины выступают типичными 1,3-бинуклеофилами по отношению к еноновым системам. Проанализировано влияние строения диаминоазолов на направленность и последовательность стадий взаимодействия.

Взаимодействие 1,2-диаминоазолов с биэлектрофилами является удобным методом формирования азагетероциклов. Вместе с тем литературные данные, посвященные этому вопросу, достаточно противоречивы и предполагают два направления протекания таких реакций. Одно из них рассматривает вицинальные диаминоазолы как 1,4-бинуклеофилы, которые в реакциях с еноновыми системами образуют производные азолотриазепинов [1,2]. Второй путь предполагает элиминирование N-аминогруппы и формирование азолоазиновой системы [3].

Такая неоднозначность литературных данных привела нас к исследованию реакционной способности ряда 1,2-диаминоазолов (4-арил-1,2-диаминоимидазолов, 4,5-дифенил-1,2-диаминоимидазола, 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола и 1,5-диаминотетразола) в реакциях с непредельными кетонами ароматического ряда.

Взаимодействие 4-арил-1,2-диаминоимидазолов 2 с халконами 1 (схема 1) осуществлялось в спирте в присутствии катализитических количеств триэтиламина и позволило выделить производные 3,4-дигидроимидо-[1,5-*b*]пиридазина 3, а не дигидротриазепина 4, как считалось ранее [2]. Строение продуктов взаимодействия было однозначно доказано благодаря РСА одного из представителей ряда [4].

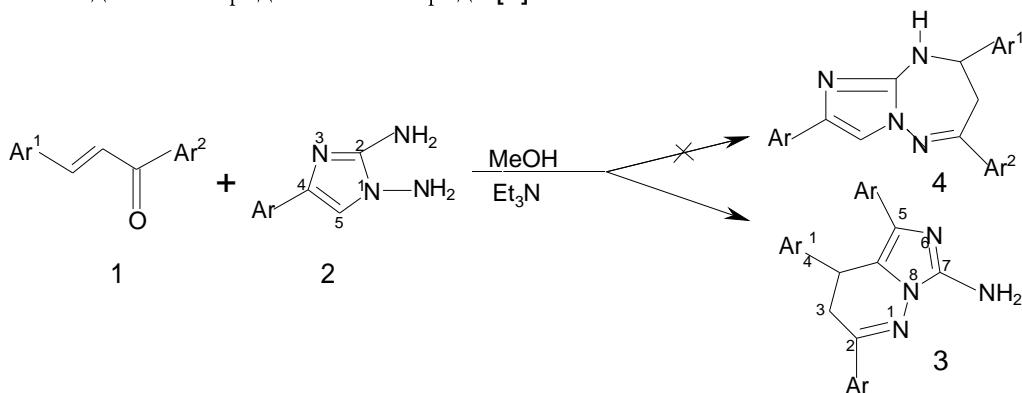


Схема 1

В реакции диаминов 2 с α,β -дибромхалконами 5 (схема 2) выделены гетероароматические производные имидо[1,5-*b*]пиридазина 6. Взаимодействие с дибромидами 5 проходит через стадию дегидробромирования, и этот факт был косвенно подтвержден при использовании в реакции соответствующих α -бромхалконов, а также ацетиленовых кетонов [5].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее нуклеофильным центром в молекулах диаминов 2 оказывается атом C₅ имидазольного цикла. Именно по нему осуществляется стадия β -гетарилирования (интермедиат А) с последующей циклизацией по N-аминогруппе. Формирование в этих условиях семичленного триазепинового цикла не наблюдается. Вместе с тем, по данным работ [6,7], в реакции 1,2-диаминоимидазола 2 с фторзамещенными -дикетонами образуются производные имидо[1,2-*b*]-1,2,4-триазепина. Так как идентификация соединений осуществлялась только с помощью масс-спектров, полученные результаты не являются надежными.

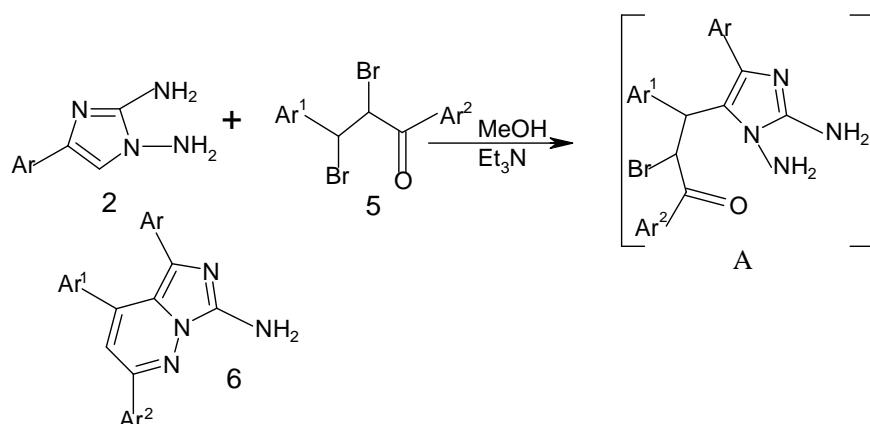


Схема 2

Замещение фенильным ядром наиболее нуклеофильного центра в молекуле диамина 2, естественно, должно сопровождаться изменением направленности взаимодействия. Потенциальными нуклеофильными центрами диамина 7 выступают эндоциклический атом азота и аминогруппы в положениях 1,2.

Взаимодействие диамина 7 с халконами (схема 3) удалось осуществить только в ДМФА, так как при проведении реакции в спирте исходные вещества оставались неизменными. Продуктами реакции по данным ИК, ПМР и масс-спектров оказались производные 2,3-дифенил-5,7-диарил-6-окси-5,6-дигидроимидазо[1,2-*a*]пириимида 8.

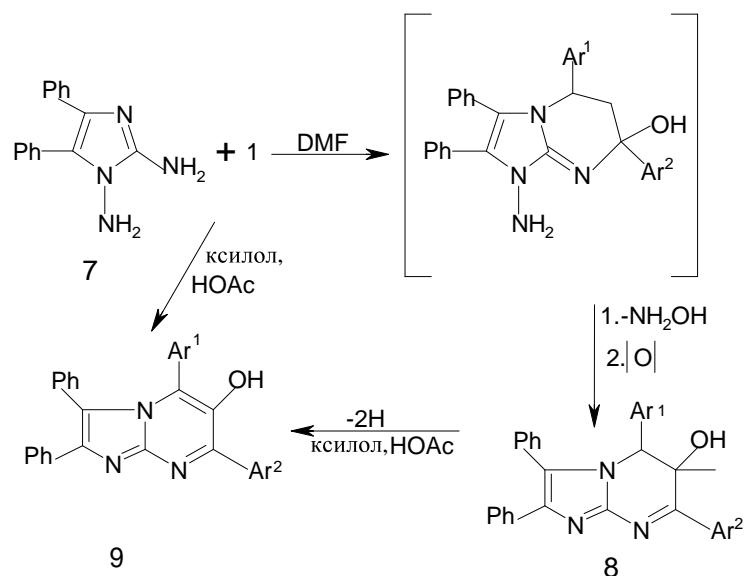


Схема 3

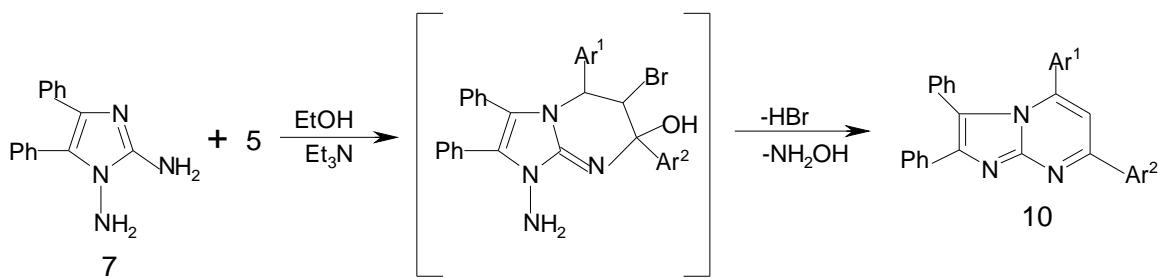
В данном случае электрофильная атака β -углеродным атомом проходит по эндоциклическому атому азота, а процесс сопровождается отщеплением гидразинной аминогруппы (вероятно происходит сопряженное 1,4-элиминирование последней в виде гидроксиламина) с дальнейшим окислением дигидроструктуры. Изменение условий реакции (кипячение исходных компонентов в системе ксиол-уксусная кислота) позволяет получить гетероароматические 6-оксиимидазо[1,2-*a*]пириимины 9.

Тетраарилзамещенные имидазо[1,2-*a*]пириимины 10, не содержащие гидроксильной группы в положении 6, удалось получить при длительном кипячении диамина 7 с кетонами 5 в этаноле в присутствии триэтиламина (схема 4).

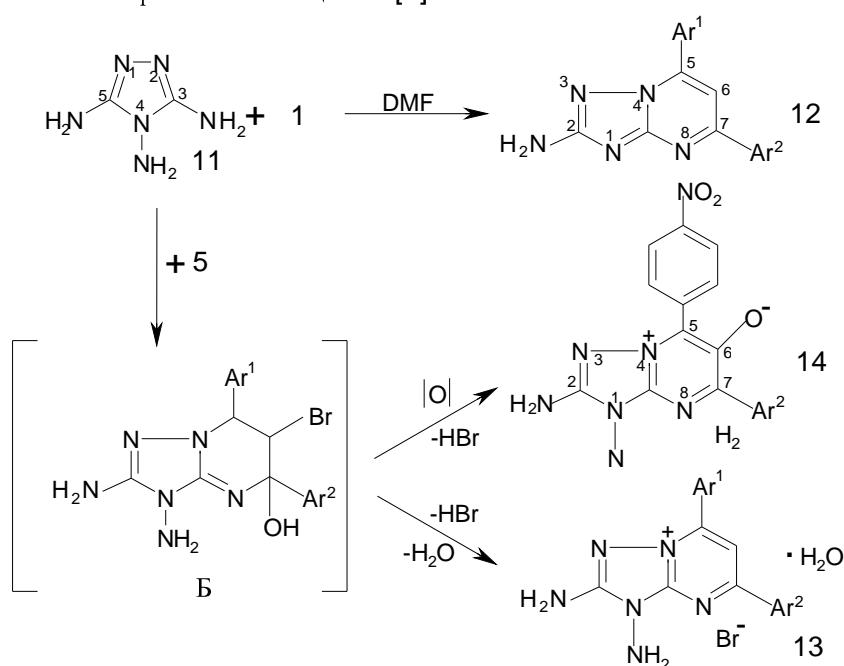
В этой реакции стадиям элиминирования гидразинной аминогруппы и окисления предшествует дегидробромирование, поэтому образование оксипроизводных не наблюдается.

Хорошо известно, что наличие дополнительных атомов азота в кольце оказывает большое влияние на свойства циклической системы, так как они привносят свободные пары электронов, которые не включаются в π -электронную систему молекулы и обусловливают

предпочтительное направление атаки для электрофилов [8]. Этот теоретически известный факт нашел свое экспериментальное подтверждение в реакциях триамина 11 с α,β -непредельными кетонами.



Так, триамин 11 реагирует с халконами 1 (схема 5) в ДМФА с образованием 2-аминотриазоло[1,5-*a*]пиrimидинов 12. Реакция также сопровождается элиминированием гидразинной аминогруппы, а центром первичной нуклеофильной атаки выступает эндоклический атом азота триазольного цикла [9].



Достаточно необычно ведут себя в реакции с триамином 11 дигидрофураны 5. Структура солей 13 установлена с использованием ИК и ПМР спектроскопии, а также РСА для одного из представителей ряда. Их образование можно представить как результат алкилирования триамина 11 α -бромхалконом с последующим дегидробромированием и дегидратацией. Сохранению N-аминогруппы в солях 13 способствует процесс быстрого протонирования гидроксильной группы в интермедиате Б с последующим ее элиминированием. Образующийся при этом катион заметно стабилизирован аминогруппами в положениях 1,2-бицикла [10].

Интересно отметить, что при использовании в реакции с триамином 11 1-арил-3-(4-нитрофенил)-2,3-дигидрофуранонов образуются как соли 13, так и мезоионные соединения 14, причем выход последних возрастает с увеличением времени кипячения реакционной смеси, а также при использовании α -бромхалконов. В данном случае наблюдается конкуренция стадий дегидробромирования и окисления. Скорее всего, нитрофенильный радикал способствует стадии окисления, чем можно объяснить образование структур 14 [11].

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты показывают, что 1,2-диаминоазолы в реакциях с еноновыми системами выступают как типичные 1,3-бинуклеофилы. Поэтому мы решили воспроизвести результаты работы [1], свидетельствующие об образовании тетразоло[1,5-*b*]-1,2,4-триазепинов **16** в реакции диамина **15** с кетонами **1** (схема 6).

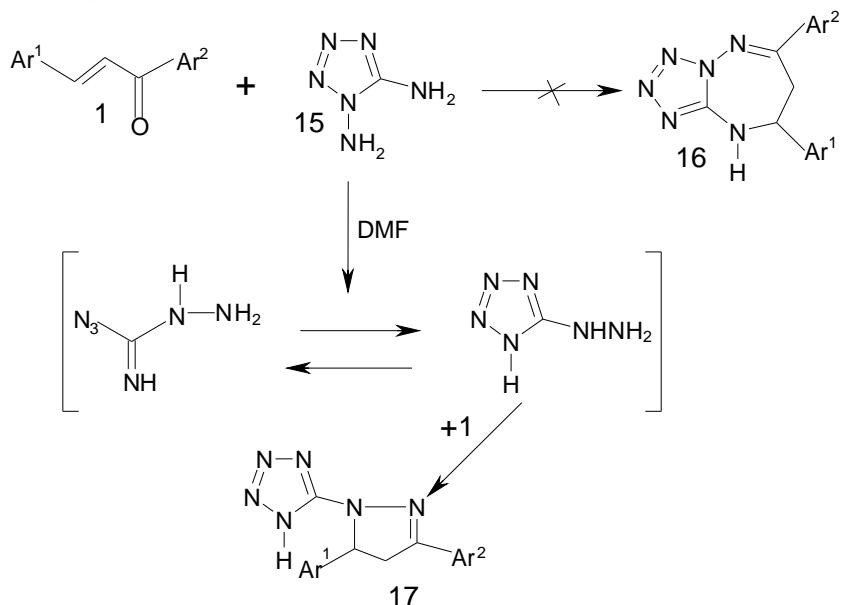


Схема 6

Продуктами реакции оказались 1-(5-тетразолил)-3,5-диарил-4,5-дигидро-2-пиразолины **17**. Такой результат взаимодействия может быть объяснен условиями проведения реакции. При повышенных температурах (кипение в ДМФА) диамин **15** испытывает перегруппировку Димрота, превращаясь в 5-гидразинотетразол **18**. Последний, подобно ароматическим гидразинам, в реакции с халконами образует пиразолины **17**.

Хотелось бы отметить, что стадия гетарилирования наиболее нуклеофильным центром азола еноновой системы была экспериментально подтверждена нами в реакции диамина **2** с β -ароилакриловыми кислотами **19**. В условиях эксперимента были выделены внутренние соли **20**, циклизация которых в ДМФА привела к имидазопиридазинам **21** [12]. Процесс сопровождается декарбоксилированием и окислением промежуточной дигидроструктуры (схема 7).

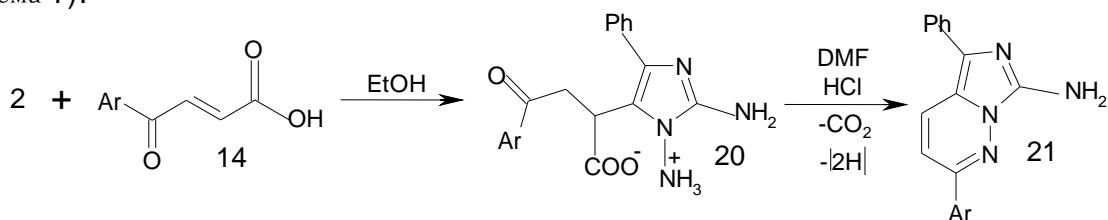


Схема 7

Таким образом, сравнительная характеристика представленных 1,2-диаминоазолов выявляет значительные различия в их реакционной способности. Вместе с тем необходимо отметить и основные закономерности обсуждаемых реакций. Электрофильная атака – углеродным атомом непредельного кетона происходит по эндоциклическому атому углерода либо азота, что обусловлено низкой нуклеофильностью обеих аминогрупп диаминоазолов. Если нуклеофильным центром в реакциях с халконами выступает атом азота, то процесс сопровождается элиминированием гидразинной аминогруппы. В случае халкондибромидов реакция может сопровождаться как сохранением, так и элиминированием **N**-аминогруппы. Сохранению гидразинной аминогруппы способствует усиление π -акцепторности азольного цикла (образование триазолопириимидиниевого катиона). Сле-

довательно, совокупность заключению, что вицинальные диаминоазолы в реакциях с еноновыми системами выступают типичными 1,3-динуклеофилами.

Литература

1. Десенко С.М., Орлов В.Д., Гапонник П.Н., Каравай В.П. Химия гетероцикл. соед. 1990. №11. С.1533-1536.
2. Орлов В.Д., Папиашвили И.З., Повстяной М.В., Идзиковский В.В., Цыгулева О.М. Химия гетероцикл. соед. 1984. №1. С.83-86.
3. Орлов В.Д., Десенко С.М., Кругленко В.П., Гнидец В.П., Клюев Н.А., Повстяной М.В. Химия гетероцикл. соед. 1986. №8. С.1136-1137.
4. Колос Н.Н., Орлов В.Д., Папонов Б.В., Шишкун О.В. Химия гетероцикл. соед. 1999. №10. С.1388-1395.
5. Колос Н.Н., Орлов В.Д., Папонов Б.В., Баумер В.Н. Химия гетероцикл. соед. 1998. №10. С.1397-1403.
6. Повстяной М.В., Клюев Н.А., Данк Е.Х., Идзиковский В.В., Кругленко В.П. Журн. орг. химии. 1983. Т.19. №5. С.433-436.
7. Кругленко В.П., Паталаха Н.С., Курапов А.Б., Клюев Н.А., Повстяной М.В. Химия гетероцикл. соед. 1985. №5. С.694-699.
8. Джилкрест Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1995. 341 с.
9. Десенко С.М., Колос Н.Н., Туэни М., Орлов В.Д. Химия гетероцикл. соед. 1990. №7. С. 838-841
10. Орлов В.Д., Папонов Б.В., Квашницкая Н.А., Баумер В.Н. Шишкун О.В. Химия гетероцикл. соед. 1999. №6. С.796-804.
11. Колос Н.Н., Орлов В.Д., Папонов Б.В. Шишкун О.В. Химия гетероцикл. соед. 2001. №3. С.368-375.
12. N.N.Kolos, T.V.Beryozkina, V.D.Orlov. Mendeleev Commun. 2002. №6 (in press).

Поступила в редакцию 6 мая 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). N.N.Kolos, B.V.Paponov, V.D.Orlov. 1,2-Diaminoazoles in reactions with α,β -unsaturated ketones.

The article is devoted to the study of the reactivity of a number of vicinal diaminoazoles with chalcones and -bromochalcones. It is shown that diamines behave as typical 1,3-binucleophiles with the enone systems. The influence of the aminoazoles structure on the direction and sequence of interaction stages is discussed.