

НЕОБЫЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОНЕНАСЫЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФЛАМИДА

© 2019 г. И. В. Ушакова, Б. А. Шаинян*

ФГБУН «Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского» СО РАН, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1
*e-mail: bagrat@iriioch.irk.ru

Поступила в редакцию 13 июня 2018 г.

После доработки 18 июня 2018 г.

Принята к публикации 4 августа 2018 г.

Окислительная конденсация *N,N*-биспропаргилтрифламида в ДМСО идет лишь по одной этинильной группе, но при проведении реакции в водном метаноле был получен продукт гетероциклизации, 1,8-бис-(трифлил)-1,8-диазациклотетрадека-3,5,10,12-тетраин. Выдерживание *N,N'*-гекса-2,4-диин-1,6-диил-бис-(трифламида) в растворе гексана неожиданно приводит к образованию дифенилдиацетилена, очевидно, за счет формирования бензольных фрагментов путем циклизации высоконепредельных углеродных цепей в молекулах исходного полиацетилена с отщеплением трифламидных и трифламидометильных остатков.

Ключевые слова: *N,N*-биспропаргилтрифламид, окислительная циклоконденсация, *N,N'*-гекса-2,4-диин-1,6-диил-бис(трифламид), дифенилдиацетилен, влияние растворителя.

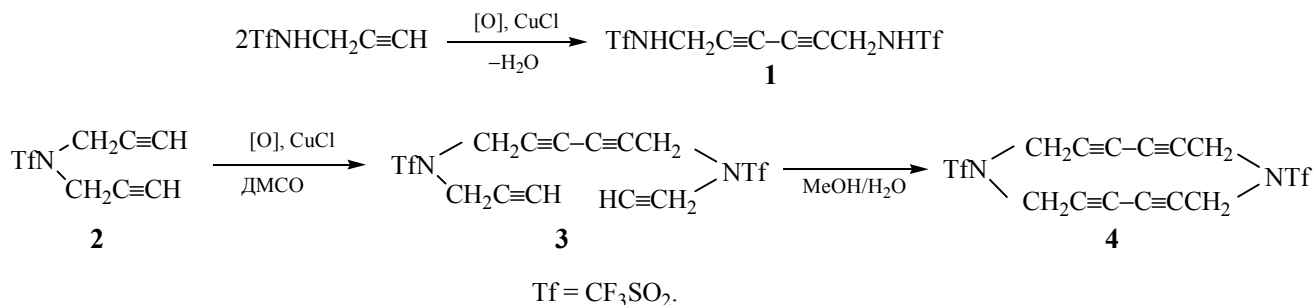
DOI: 10.1134/S0514749219030133

Ранее нами было показано, что *N*-пропаргилтрифламид TfNHCH₂C≡CH в мягких условиях в присутствии CuCl претерпевает гомоконденсацию, образуя *N,N'*-гекса-2,4-диин-1,6-диил-бис(трифламид) TfNHCH₂C≡C–C≡CH₂NHTf (**1**) [1], а с арилацетиленами дает продукты гетероконденсации. В этих условиях *N,N*-биспропаргилтрифламид TfN(CH₂C≡CH)₂ (**2**) не реагирует, а вступает в реакцию конденсации лишь в более жестких условиях в ДМСО, но только по одной этинильной группе [2] (схема 1).

Дальнейшая конденсация продукта **3** в 14-членный цикл **4** в ДМСО не наблюдалась, как мы

полагали, из-за того, что «готовая» к циклизации конформация **3** со сближенными группами ≡CH энтропийно невыгодна по сравнению с формами, в которых они свободно развернуты друг от друга. Однако, при проведении реакции в водно-метанольном растворе в присутствии эквимольного количества CuCl нам удалось получить 1,8-бис-(трифлил)-1,8-диазациклотетрадека-3,5,10,12-тетраин **4** с выходом 30%. Реакция идет при комнатной температуре в течение 5 ч; увеличение времени или температуры реакции, варьирование растворителя или количества катализатора не приводят к увеличению выхода продукта. Строение гетероцикла **4** доказано методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F и

Схема 1.



элементного анализа. Полосы $C\equiv C$ колебаний в ИК спектры малоинтенсивны вследствие симметричного строения молекулы. В отличие от соединения **3**, спектр ЯМР 1H которого содержит триплет $\equiv CH$ протона, дублет CH_2 и синглет CH_2 , в спектре соединения **4** присутствует единственный сигнал группы CH_2 , смещенный в сильное поле относительно соединения **3**. Спектр ЯМР ^{13}C продукта **4** содержит один сигнал группы CH_2 и два сигнала этинильных атомов углерода, в отличие от двух сигналов CH_2 и четырех сигналов этинильных атомов углерода в спектре соединения **3**. Сигнал в спектре ЯМР ^{19}F продукта **4** также смещен на ~ 3 м.д. в сильное поле относительно такового в соединении **3**. Продукт **4** гигроскопичен и гидролизует на воздухе до диацетилен **1**.

Таким образом, растворитель может существенно влиять на поведение этинильных производных трифламида. Поразительным проявлением такого влияния стало поведение диацетилен **1** при попытке отделить его от продуктов осмоления, образующихся при стоянии, путем обработки гексаном, в котором соединение **1** нерастворимо. Через неделю гексановый раствор окрасился, а после отделения нерастворимого осадка **1** и упаривания гексанового раствора из него выпал дифенилдиацетилен **5** (схема 2).

Схема 2.



Образование продукта **5** в отсутствие каких-либо ароматических соединений или любых иных реагентов в реакционной смеси может быть обусловлено формированием бензольного фрагмента только из цепочки ацетиленовых атомов углерода в молекуле **1**. Без специальных исследований, любой механизм образования продукта **5** будет слишком умозрителен; можно лишь утверждать, что помимо циклизации с формированием бензольного фрагмента он должен включать стадии отщепления трифламидных и трифламидометильных остатков. Реакция с

сохранением материального баланса суммарно может быть представлена в виде схемы 3.

Структура диацетилен **5** доказана методами ИК и ЯМР спектроскопии и совпадением физико-химических констант с известными из литературы.

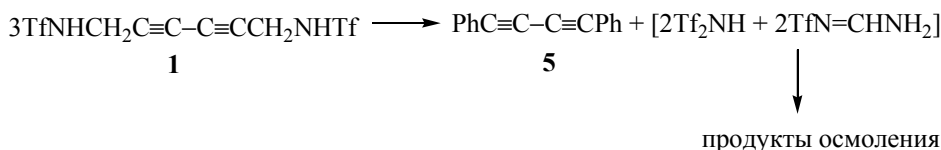
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ИК записывали на приборе Bruker Vertex 70 в таблетке KBr. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 с рабочими частотами 400 (1H), 100 (^{13}C) и 386 (^{19}F) МГц, химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов растворителя и приведены относительно TMS (1H , ^{13}C) и CCl_3F (^{19}F).

1,8-Бис(трифлил)-1,8-диазациклотетрадека-3,5,10,12-тетраин (4). К раствору 0.11 г (2.2 ммоль) NH_4Cl и 0.22 г (2.2 ммоль) $CuCl$ в водном метаноле ($H_2O-MeOH$, 2:1) прибавляли по каплям 0.5 г (2.2 ммоль) N,N -биспропаргилтрифламида **2**, [3], смесь перемешивали в течение 8 ч, осадок промывали небольшим количеством хлороформа и ацетоном. Фильтрат сушили $MgSO_4$ и упаривали, получая 0.29 г (30%) продукта **4**, т.пл. 120–122°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3316, 2251, 2215, 1441, 1376, 1201, 1146, 1072, 869. Спектр ЯМР 1H (CD_3CN), δ , м.д.: 4.18 с (CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN), δ , м.д.: 33.79 (CH_2), 67.49 (CH_2C), 73.98 ($\equiv C-C\equiv$), 118.07 к (CF_3 , J_{CF} 320.4 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CD_3CN), δ , м.д.: -78.43. Найдено, %: С 16.00; Н 1.60; F 26.03; N 7.17; S 14.74. $C_{14}H_8F_6N_2O_4S_2$. Вычислено, %: С 14.37; Н 1.81; F 25.54; N 6.28; S 14.37.

Дифенилдиацетилен (5) из N,N' -гекса-2,4-диин-1,6-диилбис(трифламида) (1). Соединение **1** (0.5 г) обрабатывали гексаном (5–7 мл) и перемешивали в течение 3 ч. Вещество в гексане нерастворимо, но гексановый раствор окрашивался. Для более полного отделения продуктов осмоления, гексановый раствор оставляли стоять при комнатной температуре. Через неделю потемневший гексановый раствор отфильтровывали, гексан упаривали, получая в остатке

Схема 3.



бесцветные кристаллы дифенилдиацетилена, т.пл. 77°C (т.пл. 86–87°C [4], 87–88°C [5]). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3316, 2251, 2215, 1441, 1376, 1201, 1146, 1072, 869, 757, 615. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.34–7.58 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 73.95 ($\equiv\text{C}-\text{Ph}$), 81.59 ($\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$), 121.85, 128.47, 129.24, 132.54 ($\text{C}_{\text{аром}}$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаинян Б.А., Ушакова И.В. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 1852. [Shainyan B.A., Ushakova I.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1835.] doi 10.1134/S1070428014120215
2. Шаинян Б.А., Мещеряков В.И., Стерхова И.В. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1037. [Shainyan B.A., Meshcheryakov V.I., Sterkhova, *Russ. J. Org. Chem.*, **2016**, *52*, 1032.] doi 10.1134/S1070428016070198
3. Шаинян Б.А., Данилевич Ю.С. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 623. [Shainyan B.A., Danilevich Yu.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 601.] doi 10.1134/S1070428015050012
4. Salkind J.S., Fundyler F.B. *Chem. Ber.* **1936**, *69*, 128. doi 10.1002/cber.19360690121
5. Campbell I.D., Eglinton G. *Org. Synth.* **1965**, *45*, 39. doi 10.15227/orgsyn.045.0039

Unusual Transformations of Highly Unsaturated Triflamide Derivatives

I. V. Ushakova and B. A. Shainyan*

A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of RAS, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1
*e-mail: bagrat@iriioch.irk.ru

Received June 15, 2018

Revised June 18, 2018

Accepted August 4, 2018

Oxidative condensation of *N,N*-bispropargyltriflamide in DMSO proceeds at only one ethynyl group but when performing the reaction in aqueous methanol the product of heterocyclization, 1,8-bis(triflyl)-1,8-diazacyclotetradeca-3,5,10,12-tetrayne, was obtained. After storage in hexane solution, *N,N*-hexa-2,4-diyne-1,6-diylbis(triflamide) – unexpectedly gives diphenylacetylene, apparently, due to formation of benzene fragments via cyclization of highly unsaturated carbon chains in the molecules of initial polyacetylene with elimination of the triflamide and triflamidomethyl residues.

Keywords: *N,N*-bispropargyltriflamide, oxidative cyclocondensation, *N,N*-hexa-2,4-diyne-1,6-diylbis(triflamide), diphenylacetylene, solvent effect