

ХИМИЯ

УДК 547.796.1+547.791.9

ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ О-ХЛОРФЕНИЛТЕТРАЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ СОЧЛЕНЕНИЯ

Н. О. Василькова, В. Н. Филимонова, А. П. Кривенько

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: vasilkovano@mail.ru

Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H и данные ТСХ свидетельствуют о превращении угловых изомеров о-хлорфенилтетразолоцикланопиримидинов в термодинамически более стабильные линейные формы. Данные ИК-спектров регистрируют азидный интермедиат изомерных превращений.

Ключевые слова: тетразолоцикланопиримидины, термическая изомеризация, позиционные изомеры, тетразоло-азидная перегруппировка, ЯМР ^1H -, ИК-спектры.

Thermal Isomerization of O-Chlorophenyltetrazolocyclanopyrimidine with Different Structure Types

N. O. Vasilkova, V. N. Filimonova, A. P. Krivenko

Temperature dependence of the ^1H NMR spectra and TLC data suggest turning the corner isomers of o-chlorophenyltetrazolocyclanopyrimidine in the thermodynamically more stable linear forms. The IR spectra were recorded isomeric azide intermediate transformations.

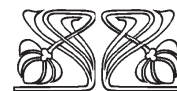
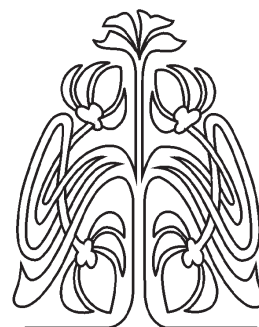
Key words: tetrazolocyclanopyrimidine, thermal isomerization, position isomers, azido-tetrazole reaggregation, ^1H NMR, IR spectra.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-367-369

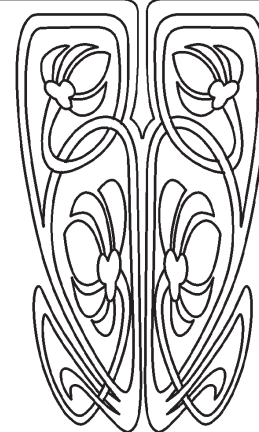
Одними из важнейших теоретических вопросов химии азолозинов являются изомеризационные превращения, перегруппировки [1]. Так, в ряду тетразолопиримидинов выявлено влияние электронной природы заместителя на устойчивость тетразольного кольца изомерного ему азида, состояние азидо-тетразольного равновесия между ними [2].

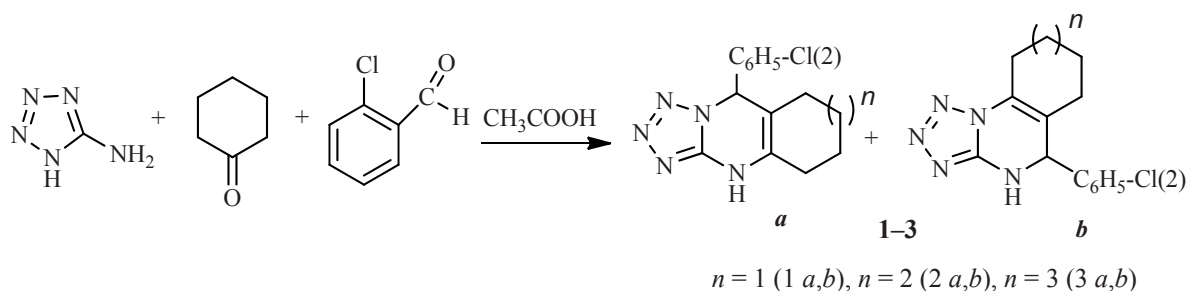
Нами впервые ранее установлена перегруппировка позиционных изомеров 9-фенилтетразологексагидрохиназолина при выдерживании (20°C) в растворе хлороформа [3] и представлена схема этой реакции, включающая последовательность превращений: изомер углового строения \rightarrow азидо \rightarrow изомер линейного строения.

В настоящей статье представлены новые данные по изучению изомерных превращений позиционных изомеров о-хлорфенилтетразологексагидрохиназолина 1 и его гомологов, содержащих циклопентановый (соединение 2) и циклооктановый (соединение 3) фрагменты. Исходные соединения получены трехкомпонентной конденсацией (110°C , ледяная уксусная кислота) о-хлорбензальдегида-С-аминотетразола-циклоалканонов (C_6 - C_8) в форме смеси изомеров с различным соотношением (от 6:1 до 1:1.3) в зависимости от размера циклоалкана [4].



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





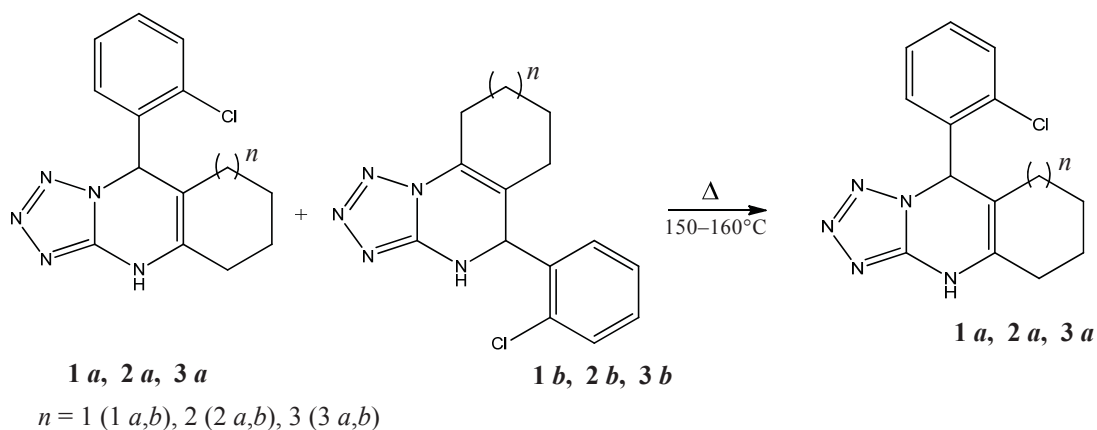
Согласно литературным аналогиям введение электроноакцепторного заместителя (в нашем случае *o*-хлорфенильного) способствует раскрытию тетразольного кольца и, следовательно, изомеризации [4].

Учитывая, что изомеризация является эндотермическим процессом, мы подвергли изомерные смеси 1 *a, b*; 2 *a, b*; 3 *a, b* нагреванию

при 150–160 °С в отсутствии растворителя.

Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ТСХ и ЯМР ¹Н спектроскопии.

По данным ТСХ, смеси изомеров регистрируются в виде двух пятен с различными значениями R_f (таблица). После нагревания в течение двух часов и охлаждения на ТСХ оставалось пятно только одного изомера независимо от размера алицикла.



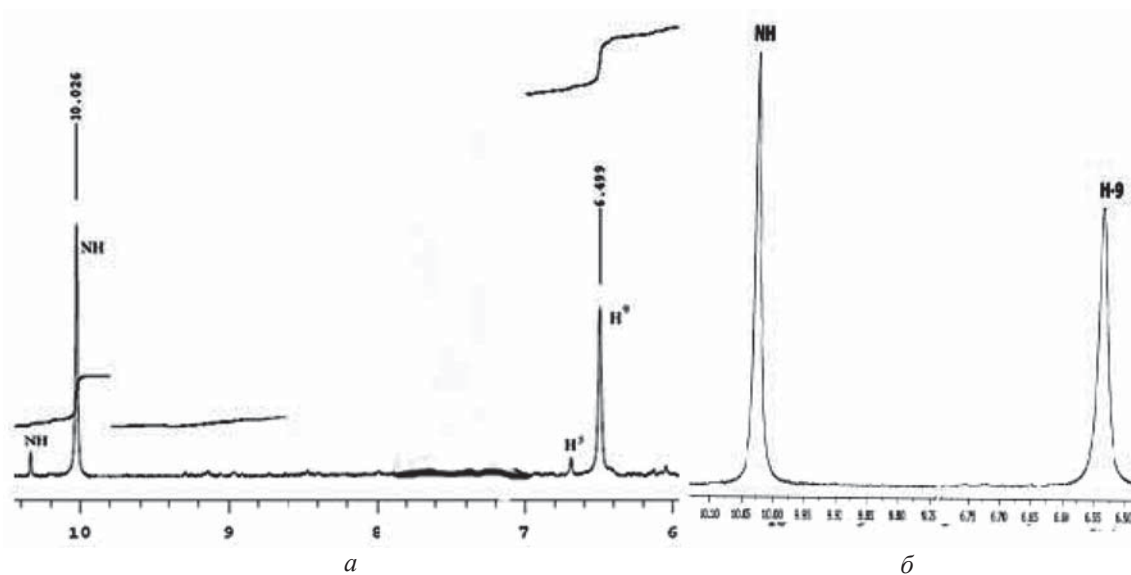
Значение R_f (элюент : гексан : этилацетат : хлороформ = 1 : 5 : 1) для тетразолоцикланоимидинов

№ соединения	R _f исх. (20°С)	R _f через 2 часа нагревания (150–160°С)
1 <i>a</i>	0,58	0,58
1 <i>b</i>	0,78	–
2 <i>a</i>	0,64	0,64
2 <i>b</i>	0,97	–
3 <i>a</i>	0,63	0,63
3 <i>b</i>	0,92	–

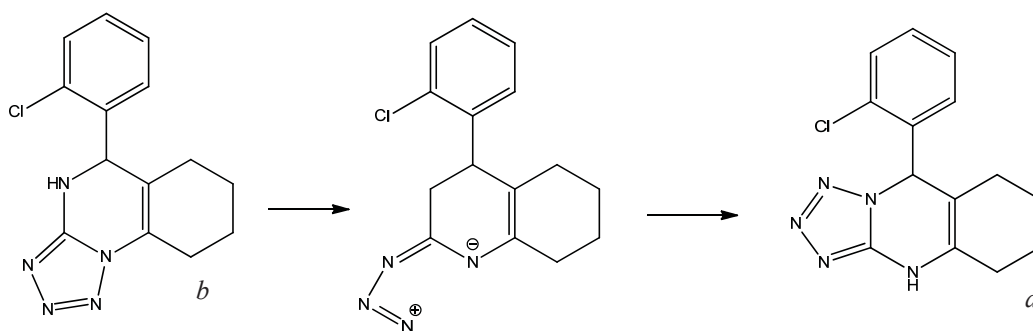
В спектрах ЯМР ¹Н исходных смесей содержались сигналы протонов Н⁵ и Н⁹, ^{10, 11} NH (два сигнала), а после нагревания сохранялись сигналы метинового протона Н⁹, ^{10, 11} и NH (один сигнал). Так, в спектре ЯМР ¹Н соединения 1 *a, b* присутствовали изначально сигналы протонов NH (10.03, 10.19 м.д.), Н⁵ (6.65 м.д.) и Н⁹ (6.50 м.д.), а после изомеризации сигналы протонов NH и Н⁹ при 10.03 и 6.50 м.д. соответственно, принадлежащие линейному изомеру 1 *a* (рисунок).

Рассмотреть изомеризацию как превращение угловой формы «*b*» через азид в термодинамически более стабильную форму «*a*» с 1,4-дигидропиримидиновым фрагментом нам позволили ИК-спектры.

Так, в спектрах смесей 1 *a, b* и 2 *a, b* в таблетках КВг отмечены характеристичные полосы поглощения азидной формы ν_{as} 2133 см⁻¹ и ν_s 1196 см⁻¹, наряду с полосами колебаний тетразольного кольца при 752–704, 1474–1444 см⁻¹.



Фрагмент ЯМР ^1H спектра (DMSO-d_6): *a* – смеси изомеров 9-(2-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*b*]хиназолина (**1a**) и 5--(2-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*a*]хиназолина (**1b**); *б* – 9-(2-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*b*]хиназолина (**1a**)



Полученные данные создают перспективу полностью селективного трехкомпонентного синтеза тетразолоцикланоимидинол с линейным сочленением колец при повышении температурного режима до 150–160°C в отсутствие растворителя.

Список литературы

1. Goryaeva M. V., Burgart Ya. V., Ezhikova M. A. Reaction of 2-(Ethoxymethylidene)-3-oxo Carboxylic Acid Esters with Tetrazol-5-amine // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51, № 7. P. 992–1002.
2. Alkorta I., Blanco F., Elguero J. The azido-tetraoletau-

tomerism in azoles and its relationships with aromaticity and NMRproperties // Tetrahedron. 2010. Vol. 66. P. 5071–5081.

3. Василькова Н. О., Борисова М. Ю., Юрасов И. А., Кривенько А. П. Перегруппировка позиционных изомеров тетразологексагидрохинолина // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 1. С. 5–8.
4. Василькова Н. О., Филимонова В. Н., Кривенько А. П. Синтез изомерных 7-(2-хлорфенилзамещенных) тетразоло[5,1-*b*]пиримидинол, аннелированных карбоциклами C5-C8 // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : сб. науч. тр. X Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием Саратов, 2015. С. 11–12.

Образец для цитирования:

Василькова Н. О., Филимонова В. Н., Кривенько А. П. Термическая изомеризация о-хлорфенилтетразолоцикланоимидинол с различным типом сочленения // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 367–369. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-367-369.