

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.574.4+547.636.3

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
N-[α -(БЕНЗИЛТИО)БЕНЗИЛ]АНИЛИНАР. С. ВАРТАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН, А. А. КАРАПЕТЯН
и Ю. Т. СТРУЧКОВИнститут тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АИ Армянской ССР, ЕреванИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва

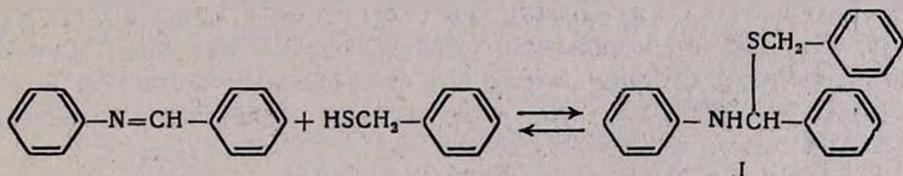
Поступило 19 IV 1985

Изучено термическое разложение N-[α -(бензилтио)бензил]анилина. Показано, что при 225—230° продуктом реакции является *транс*-стильбен.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 8.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии 5-бензилиден-амино-1,3-дифенилпиразола с меркаптоуксусной кислотой и бензилмеркаптаном продукты присоединения по связи C=N подвергаются перегруппировке [1]. С целью проверки возможностей этой перегруппировки в ароматическом ряду в настоящем сообщении пиразольное кольцо было заменено бензольным.

Реакция бензилиденанилина с бензилмеркаптаном описана в литературе как приводящая к нормальному продукту присоединения N-[α -(бензилтио)бензил]анилину I [2].



Однако в спектре ПМР соединения I — вещества с четкой точкой плавления, соответствующей литературным данным, наряду с сигналами ожидаемых протонов наблюдаются также сигналы исходных бензилиденанилина и бензилмеркаптана. ТСХ также указывает на наличие в выделенном продукте трех веществ.

Наблюдаемому явлению можно дать следующее объяснение. Описываемая реакция является обратимой. В растворах устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктом реакции (спектры ПМР и ТСХ снимаются в растворителях). При кристаллизации же равновесие смещается в сторону продукта реакции.

Для подтверждения сделанного предположения было предпринято рентгеноструктурное исследование I с использованием монокристалла, полученного перекристаллизацией из изопропилового спирта.

Строение I с длинами связей в проекции, дающей разрешение всех неводородных атомов молекулы, показано на рис. 1. Координаты

неводородных атомов приведены в табл. 1, а валентные углы—в табл. 2. Важные торсионные углы, характеризующие относительные ориентации фрагментов молекулы, приведены в табл. 3.

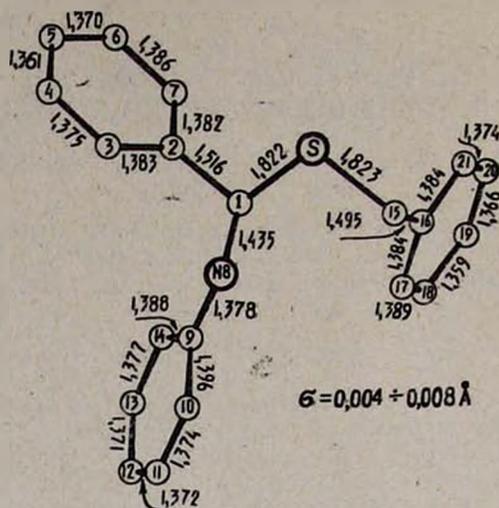
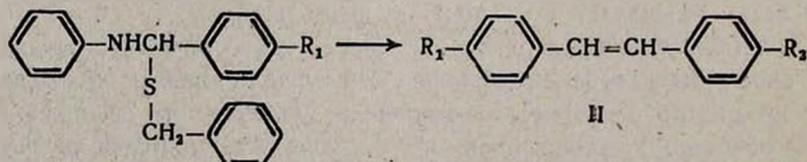


Рис. 1. Строение молекулы I с нумерацией атомов.

Геометрические параметры находятся в хорошем согласии с соответствующими обычными значениями [3]. В частности, длины связей S—C (1) 1,822 (4) и S—C (15) 1,823 (4) Å согласуются со стандартным значением S—C (sp^3) 1,832 Å. Длины связей C (1)—C (2), 1,516 (5), C (1)—N (8) 1,435 (5) и N (8)—C (9) 1,378 (5) Å также хорошо согласуются со стандартными значениями для C (sp^3)—C (sp^3), N (sp^3)—C (sp^3) и N (sp^3)—C (sp^3) связей, соответственно. Отклонения валентных углов C (1) C (2) 105,8 (2), C (2) C (1) N (8) 115,4 (3) и C (1) N (8) C (9) 124,2 (3)° от идеального тетраэдрического значения, по-видимому, вызваны внутримолекулярным сокращенным контактом между N (8)..C (3) 2,920 (5) Å, что явно меньше равновесного значения 3,20 Å [4].

Таким образом, рентгеноструктурное исследование показывает, что в кристалле присутствует только I. Это подтверждает предположение о равновесном характере взаимодействия бензилиденанилина с бензилмеркаптаном.

Исследования показали, что в условиях, при которых проходила упомянутая выше [1] перегруппировка (140—150°), полученное соединение I никаким изменениям не подвергается. При нагревании же его до 225—230° наблюдается выделение сероводорода, а после охлаждения из смеси удалось выделить кристаллическое вещество, которое, по данным рентгеноструктурного анализа, оказалось *транс*-стильбеном IIa.



IIa, $R_1 = R_2 = H$; IIб, $R_1 = R_2 = OCH_3$; IIв, $R_1 = H, R_2 = OCH_3$.

Таблица I

Координаты неводородных атомов $\times 10^4$ молекул N-(бензилтио)бензиламина I
и транс-стильбена II

Структура I				Структура IIa			
Атом	x/a	y/	z	Атом	x/e	y/	z
S	981 (1)	731 (1)	888 (0)	C (A)	5296 (2)	720 (6)	308 (3)
C (1)	3034 (5)	220 (2)	8698 (1)	C (1A)	5825 (2)	599 (6)	1593 (3)
C (2)	4516 (4)	797 (1)	8862 (1)	C (2A)	5756 (2)	-1217 (6)	2304 (3)
C (3)	5291 (6)	1395 (2)	8574 (2)	C (3A)	6260 (3)	-1167 (7)	3488 (3)
C (4)	6575 (6)	1940 (3)	8735 (2)	C (4A)	6835 (2)	658 (7)	3975 (3)
C (5)	7118 (6)	1893 (3)	9184 (2)	C (5A)	6900 (2)	2446 (7)	3271 (3)
C (6)	6377 (6)	1309 (3)	9478 (2)	C (6A)	6408 (2)	2416 (7)	2107 (3)
C (7)	5077 (6)	782 (3)	9317 (1)	C (B)	228 (2)	938 (5)	4972 (2)
N (8)	2993 (5)	59 (2)	8209 (1)	C (1B)	759 (2)	1327 (5)	4234 (2)
C (9)	3990 (5)	-557 (2)	7991 (1)	C (2B)	1266 (2)	3365 (5)	4365 (3)
C (10)	3631 (6)	-764 (3)	7530 (1)	C (3B)	1790 (2)	3790 (6)	3710 (3)
C (11)	4607 (8)	-1382 (3)	7310 (2)	C (4B)	1814 (2)	2192 (6)	2896 (3)
C (12)	5937 (8)	-1814 (3)	7534 (2)	C (5B)	1308 (2)	178 (6)	2739 (3)
C (13)	6302 (7)	-1604 (3)	7985 (2)	C (6B)	788 (2)	-252 (5)	3399 (3)
C (14)	5350 (6)	-987 (2)	8214 (2)				
C (15)	-600 (6)	-119 (3)	8764 (2)				
C (16)	-307 (5)	-884 (2)	9062 (1)				
C (17)	534 (5)	1598 (2)	8886 (2)				
C (18)	900 (6)	-2283 (3)	9175 (2)				
C (19)	387 (6)	-2268 (3)	9626 (2)				
C (20)	-454 (6)	-1569 (3)	9801 (2)				
C (21)	-801 (6)	-880 (3)	9523 (2)				

Таблица 2

Валентные углы ω (σ) (град.) молекулы I

C (2) C (3) C (4)	121,3 (4)	C (2) C (1)	105,8 (2)
C (3) C (4) C (5)	120,0 (4)	C (2) C (1) N (8)	115,4 (3)
C (4) C (5) C (6)	120,2 (5)	SC (1) N (8)	110,1 (3)
C (5) C (6) C (7)	119,8 (5)	C (1) N (8) C (9)	124,2 (3)
C (6) C (7) C (2)	120,7 (4)	C (1) SC (15)	100,3 (2)
C (3) C (2) C (7)	117,9 (4)	SC (15) C (16)	112,8 (3)
C (1) C (2) C (3)	122,1 (3)	C (16) C (17) C (18)	120,1 (4)
C (1) C (2) C (7)	119,9 (3)	C (17) C (18) C (19)	120,2 (4)
C (9) C (10) C (11)	120,1 (4)	C (18) C (19) C (20)	120,2 (5)
C (19) C (11) C (12)	121,6 (5)	C (19) C (20) C (21)	120,4 (5)
C (11) C (12) C (13)	118,3 (5)	C (20) C (21) C (16)	120,5 (4)
C (12) C (13) C (14)	121,4 (5)	C (21) C (16) C (17)	118,6 (4)
C (13) C (14) C (9)	120,4 (4)	C (15) C (16) C (17)	120,6 (4)
C (10) C (9) C (14)	118,1 (4)	C (15) C (16) C (21)	120,7 (4)
N (8) C (9) C (10)	119,6 (4)		
N (8) C (9) C (14)	122,3 (4)		

Важные торсионные углы σ (τ) в молекуле I

C (2) C (1)—N (8) C (9)	83,9 (5)	C (1) N (8)—C (9) C (10)	168,8 (6)
C (2) C (1)—C (15)	-169,4 (4)	N (8) C (1)—C (2) C (3)	25,4 (6)
N (8) C (1)—C (15)	65,3 (4)	SC (1)—C (2) C (3)	-96,2 (5)
C (1)—C (15) C (16)	65,0 (4)	SC (15)—C (16) C (17)	22,6 (5)
SC (1)—N (8) C (9)	-156,5 (5)		

Строение неоднократно исследованной методом рентгеноструктурного анализа [5—7] молекулы *транс*-стильбена II показано на рис. 2. *транс*-Стильбен кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с двумя независимыми молекулами (А и В), каждая из которых находится в частном положении и занимает кристаллографически разные центры симметрии (000) и $(\frac{1}{2} 00)$. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 1.

Наряду с *транс*-стильбеном в результате реакции образуются и другие вещества, на что указывает ТСХ смеси. Однако разделить и идентифицировать их не удалось.

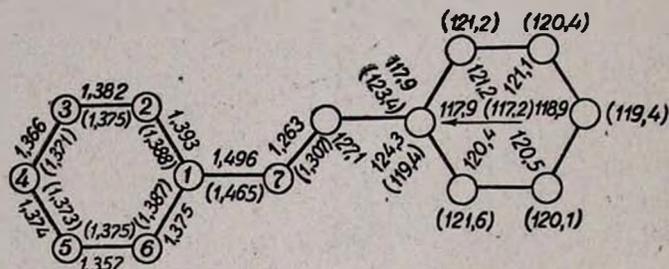


Рис. 2. Строение молекулы IIa с нумерацией атомов. В скобках приведены соответствующие значения в молекуле B.

Интересно, что в случае (4-метоксибензилиден)анилина образуются как *п,п'*-диметоксистильбен IIб, так и 4-метоксистильбен IIв, что говорит о сложном характере реакции.

Экспериментальная часть

Спектр ПМР снят на приборе «Varian T-60» (60 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

Рентгеновские эксперименты проведены на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (λ М, K_{α} , графитовый монохроматор). Параметры элементарных ячеек измерены на том же дифрактометре.

Кристаллы соединения I ромбические, а II—моноклинные.

Молекула I	Молекула IIa
$a = 7,5440 (6) \text{ \AA}$	$a = 15,705 (2) \text{ \AA}$
$b = 15,723 (1) \text{ \AA}$	$b = 5,7253 (5) \text{ \AA}$
$c = 28,872 (2) \text{ \AA}$	$c = 12,379 (1) \text{ \AA}$
	$\beta = 111,895 (8)^\circ$
$v = 3424,6 (2) \text{ \AA}^3$	$v = 1032,8 (2) \text{ \AA}^3$
$M = 610,9$	$M = 180,25$
$d_{\text{выч}} = 1,18 \text{ г/см}^3$	$d_{\text{выч}} = 1,16 \text{ г/см}^3$
$z = 4$	$z = 4$
Пространственная группа $Rcab$	Пространственная группа $P2_1/c$

Интенсивности 1466 (для I) и 1014 (для IIa) независимых отражений в области $\theta \leq 26$ измерены методом $\theta/2\theta$ -сканирования. В структурных расчетах, выполненных на ЭВМ «ECLIPSE S/200» по программам INEXTL [8], использованы 1458 и 759 отражений с $F^2 \geq 36 (F)$ соответственно для I и IIa. Обе структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Положения водородных атомов для обеих структур локализованы в разностных синтезах электронной плотности. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,049$ и $R_w = 0,041$ (для I) и $R = 0,044$ и $R_w = 0,045$ (для IIa).

N-[α -(Бензилтио)бензил]анилин (I) получают по [2]. Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 8,18 с (1H, N=CH), 7,8—6,90 м (3ОН, $8\text{C}_6\text{H}_5$), 5,13 с (1H, NCHS), 3,60—3,40 м (4H, 2CH_2), 1,47 т $J = 8 \text{ Гц}$ (1H, SH).

транс-Стильбен (IIa). 3 г (0,01 моля) I нагревают при 225—230° до окончания выделения сероводорода. После охлаждения к смеси добавляют 20 мл метанола, осадок фильтруют и перекристаллизовывают из метанола. Получают 0,95 г (53%) IIa с т. пл. 127—128°.

n,n'-Диметоксистильбен (IIб) и 4-метоксистильбен (IIв). Смесь 2,1 г (0,01 моля) 4-метоксибензилиденанилина и 1,2 г (0,01 моля) бензилмеркаптана нагревают при 225—230° до прекращения выделения сероводорода. После охлаждения к смеси добавляют 20 мл метанола, выделившийся осадок обрабатывают 50 мл эфира. Нерастворившиеся кристаллы фильтруют. Получают 0,8 г (35%) IIб с т. пл. 214°. Эфирный раствор упаривают, остаток перекристаллизовывают из метанола. Получают 0,6 г (27%) IIв с т. пл. 135—136°. Спектры ПМР полученных соединений полностью соответствуют литературным данным.

N- α -(Բենզիլթիո)բենզիլանիլինի Ջեմսուսին ճեղքումը

Բ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Լ. ԳՅՈՒԼԻՈՒԴԱՂՅԱՆ, Զ. Ա. ԿԱՐԱԳԵՏՅԱՆ Լ ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒԳՎՈՂ

Ուսումնասիրված է N- α -(բենզիլթիո)բենզիլանիլինի շերմային ճեղքումը: Յույց է տրված, որ 220—230°-ում ռեակցիայի արդյունքում ստացվում է առանց-ստիլբեն:

THERMOLYSIS OF N-(BENZYLTHIO)BENZYLANILINE

R. S. VARTANIAN, A. L. GYULBUDAGHIAN, A. A. KARAPETIAN
and Yu. T. STRUCHKOV

The thermolysis of N-(benzylthio)benzylaniline has been investigated. It has been shown that *trans*-stilbene is formed as the reaction product at 220–230°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Вартанян С. А. — ХГС, 1984, № 4, с. 464.
2. Stacy A. W., Day R. J., Morath R. J. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3869.
3. Sutton L. E. — Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions. London, 1965.
4. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. — ЖСХ, 1976 т. 17, № 6, с. 994.
5. Flinder C. J., Newton M. G., Allinger N. L. — Acta Crystallogr., 1974, B30, p. 411.
6. Hokstra A., Meertens P., Aaise V. — Acta Crystallogr., 1975, B31, p. 2813.
7. Bernstein J. — Acta Crystallogr., 1975, B31, p. 1268.
8. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т.28, № 5, с. 1244.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 608–612, (1986 г.)

УДК 547.344.818+547.234.911

1-ГЕТЕРИЛ-3-МЕТИЛ(ФЕНИЛ)-4-ФЕНИЛ-5-ЦИАНО-6-АМИНОПИРАНО[2,3-с]ПИРАЗОЛЫ

Р. С. ВАРТАНЯН, С. А. КАРАМЯН, Л. О. АВЕТЯН и Р. А. АКОПЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 IV 1985

Взаимодействием 1-гетерил-3-метил(фенил)-5-пиразолонов с бензилиденмалонитрилом получены 1-гетерил-3-метил(фенил)-4-(1'-фенил-2',2'-дициано-1'-этил)-5-пиразолон, которые в присутствии органических оснований циклизуются в соответствующие 1-гетерил-3-метил(фенил)-4-фенил-5-циано-6-аминопирано[2,3-с]пиразолы.

Библ. ссылок 10.

Некоторые производные 2-аминопиранов, в том числе и конденсированные 2-амино-3-цианопираны, являются биологически активными соединениями и используются в качестве противоаллергических и противоастматических средств, а также пестицидов [1–3].

В настоящей работе синтезированы новые конденсированные 6-амино-5-цианопиранопиразолы, замещенные по первому положению пиразольного кольца O,S-содержащими насыщенными шестичленными гетероциклами, и исследованы их биологические свойства. Синтез осуществлен по схеме: