

А.А. Анищенко¹, В.В. Штамбург¹, А.В. Плетенец¹, Е.А. Клоц²
¹Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара
²Кировоградский государственный педагогический университет

ХЛОРИРОВАНИЕ N-1-(2'-ТЕНОИЛ)-1-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)УРЕТАНА И N-1-(АРОИЛ)-1-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)АРЕНСУЛЬФОНАМИДОВ

Досліджено хлорування продуктів конденсації 2-тиєнілглюксалю і фенілглюксалю з уретаном та аренсульфонамідами, яке відбувається за атомом Нітрогену з утворенням N-хлоро-N-1-(2'-теноїл)-1-гідроксиметил[уретану та N-хлоро-N-1-(ароїл)-1-гідроксиметил]аренсульфон-амідів, відповідно.

Фенилглюксаль [1] и 2-тиенилглюксаль [2] взаимодействуют с уретаном с образованием N-1-ароил-1-(гидроксиметил)уретанов (схема 1).

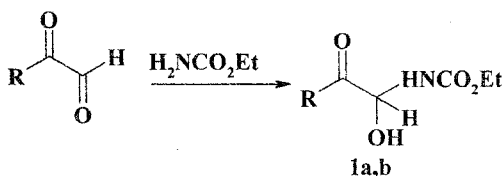


Схема 1. R = Ph (1a), 2-тиенил (1b)

В уксусной кислоте тиенил- и арилглюксали селективно присоединяют по альдегидной группе аренсульфамиды – это синтетически удобный способ получения N-1-ароил-1-(гидроксиметил)аренсульфонамидов **2** [1] (схема 2).

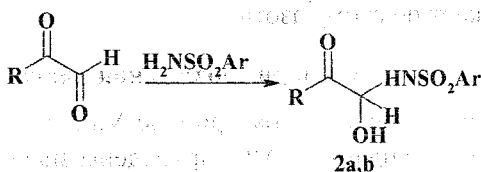


Схема 2. в AcOH, Ar = 4-MeC₆H₄, R = Ph (2a),
2-тиенил (2b), Ar = R = Ph (2c)

В целях изучения возможности применения соединений **1** и **2** в качестве синтонов в органическом синтезе мы исследовали возможность их модификации путем селективного хлорирования. Длительная обработка уретана **1b** трет-бутилгипохлоритом приводит к селективному образованию продукта N-хлорирования, соединению **3** (схема 3).

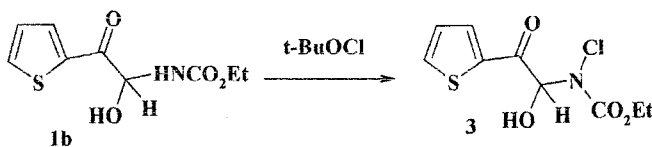


Схема 3. в CH₂Cl₂

Строение продукта хлорирования **3** подтверждается данными спектра ЯМР ^1H . Отсутствует дублет протона групп NH (8.035 м. д.), характерный для спектра соединения **1b**, сигнал протона группы CH сдвигается в более слабое поле (6.62 м. д. против 5.91 для спектра соединения **1b**). Для CH_2 -группы ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$) наблюдается дублет кватетов при 4,30 м. д. ($^3J = 7,2$ Гц, $J^{\text{гем}} = 2,1$ гц) сравнительно с кватетом при 4,20 для спектра ЯМР ^1H соединения **1b**. Вероятно, замена атома водорода у азота на атом хлора, т. е. ввод к атому азота более электроотрицательного заместителя, обладающего неподеленными парами, приводит к возникновению некоторой степени пирамидальности атома азота [3], приводящей к геминальной неэквивалентности атомов водорода CH_2 -группы.

Хлорирование N-1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)тозиламида **2b** трет-бутилгипохлоритом при 20-22 °С в среде метиленхлорида протекает с образованием N-хлор-N-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]тозиламида **4** (схема 4).

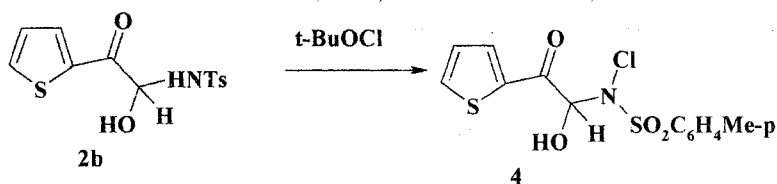


Схема 4. в CH_2Cl_2

Строение продукта хлорирования **4** подтверждается данными спектра ЯМР ^1H . Отсутствует дублет протона групп NH (8.87 м. д.), характерный для спектра соединения **2b**, сигнал протона группы CH сдвигается в более слабое поле (6.64 м. д., сравни со сдвигом 5.85 в спектре соединения **2b**). Наблюдается сдвиг сигналов всех протонов толильной группы в более слабое поле.

Таким образом, хлорирование аддуктов глиоксали с уретанами и аренсульфонамидами протекает по атому азота.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian VXP-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС; приведены значения δ , м. д.; J , Гц. Дихлорметан абсолютировали кипячением и перегонкой над P_2O_5 .

Этил-1-гидрокси-2-оксо-2-фенилкарбамат (1a) получен согласно [2]. Бесцветные кристаллы т. пл. °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1,25 т (3H, CH_2Me , $^3J = 6,9$); 4,20 кв ((2H, CH_2Me , $^3J = 6,9$), 4,51 уш. с (1H, NH); 5,86 д (1H, CH(OH) $J = 6,6$); 6,33 д (1H, CH(OH) $J = 6,6$); 7,65 т (1H, H_{Ph}^4 , $^3J = 10,5$); 7,50 т (2H, $\text{H}_{\text{Th}}^{5,3}$, $^3J = 10,5$); 8,03 д (2H, $\text{H}_{\text{Ph}}^{2,6}$, $J = 7,5$).

N-1-(2'-тиенил)-1-(гидроксиметил)уретан (1b) получен согласно [2]. Бесцветные кристаллы т. пл. 105 – 106 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1,28 т (3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$); 4,20 кв ((2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$), 4,43 уш. с (1H, NH); 5,91 уш. с (1H, CH); 6,17 уш. с (1H, OH); 7,20 т (1H, H_{Th}^4 , $^3J = 4,8$), 7,88 д (1H, H_{Th}^5 , $^3J = 4,8$), 8,035 д (1H, H_{Th}^3 , $^3J = 3,0$).

N-1-(2'-бензоил)-1-(гидроксиметил)тозиламид Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 2,43 с (3H, Me); 4,25 уш. с (1H, NH); 5,44 д (1H, CH(OH) , $J = 7,8$); 6,20 д (1H, CH(OH) , $J = 7,8$); 7,31 д (2H, $\text{H}_{\text{Tos}}^{3,5}$ $J = 7,8$), 7,51 т (2H, H_{ph}^3 , $J = 7,5$), 7,65 т (1H, H_{ph}^4 , $J = 7,5$); 7,83 д (2H, $\text{H}_{\text{ph}}^{2,6}$ $J = 8,7$), 8,14 д (2H, $\text{H}_{\text{Tos}}^{2,6}$ $J = 7,8$)

N-1-(2'-бензоил)-1-(гидроксиметил)фенилсульфонамид (2с) получен согласно [2]. Бесцветные кристаллы ст.пл. 131 – 135 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 4,25 уш.с (1H, NH); 5,57 д (1H, $\text{CH}(\text{OH})$, $J = 10,2$); 6,20 д (1H, CHOH , $J = 10,2$); 7,51 т (1H, $\text{H}_{\text{Ph Gly}}^4$, $^3J = 3,5$), 7,54 т (1H $\text{H}_{\text{Ph Sul}}^4$, $^3J = 3,4$); 7,59 д (2H, $\text{H}_{\text{Ph Gly}}^{2,6}$, $^3J = 6,9$); 7,67 д (2H, $\text{H}_{\text{Ph Sul}}^{2,6}$, $^3J = 6,9$) 7,96 д (2H, $\text{H}_{\text{Ph Gly}}^{3,5}$, $^3J = 7,2$); 8,14 д (1H, $\text{H}_{\text{Ph Sul}}^{3,5}$, $^3J = 7,1$).

N-1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)тозиламид (2b) получен согласно [2]. Бесцветные кристаллы ст. пл. 151 – 155 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): 2,40 с (3H, Me); 5,85 т (1H, $\text{CH}(\text{OH})\text{NH}$, $^3J = 8,25$); 6,65 д (1H, CHOH , $^3J = 7,5$); 7,30 т (1H, H_{Th}^4 , $^3J = 4,5$), 7,38 д (2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$, $^3J = 8,4$); 7,78 д (2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$, $^3J = 8,4$); 8,01 д (1H, H_{Th}^3 , $^3J = 3,6$); 8,10 д (1H, H_{Th}^5 , $^3J = 5,1$), 8,87 д (1H, NHCH , $^3J = 9,0$).

N-Хлор-N-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]уретан (3). Смесь 0,229 г (1 ммоль) соединения **1b** и раствор 0,455 г (4,19 ммоль) *трет*-бутилгипохлорита в 10 мл дихлорметана перемешивали 48 ч при 19 – 21 °С. Раствор упаривали в вакууме 25 мм. рт. ст., остаток выдерживали 2 ч при 3 мм рт. ст.. Получено 0,228 г (95 %) N-хлор-N-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]уретана **3**, бесцветное кристаллическое лабильное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1,37 т (3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$); 4,35 д кв ((2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J = 7,2$, $J^{\text{гем}} = 2,1$), 6,62 с (1H, CH); 7,21 т (1H, H_{Th}^4 , $^3J = 4,2$), 7,82 д (1H, H_{Th}^5 , $^3J = 4,5$), 7,96 д (1H, H_{Th}^3 , $^3J = 3,9$). Найдено (%): Cl 14,25. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClNO}_4\text{S}$. Вычислено (%): Cl 14,79.

N-Хлор-N-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]тозиламид (4). Смесь 0,311 г (1 ммоль) соединения **2b** и раствор 0,910 г (8,38 ммоль) *трет*-бутилгипохлорита в 10 мл дихлорметана перемешивали 55 ч при 19 – 21 °С. Раствор упаривали в вакууме 25 мм. рт. ст., остаток промывали 2 мл гексана, сушили в вакууме 3 мм. рт.ст.. Получено 0,311 г (90 %) N-хлор-N-[1-(2'-теноил)-1-(гидроксиметил)]тозиламида **4**, бесцветное кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 2,48 с (3H, Me); 4,78 уш. с (1H, OH); 6,64 уш. с (1H, CH); 7,26 т (1H, H_{Th}^4 , $^3J = 4,5$), 7,39 д (2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$, $^3J = 8,4$); 7,85 д д (1H, H_{Th}^5 , $^3J = 5,1$, $J = 0,9$) 7,93 д (2H, $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$, $^3J = 8,4$); 8,25 д д (1H, H_{Th}^3 , $^3J = 3,9$, $J = 0,9$). Найдено (%): Cl 10,04. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4\text{S}_2$. Вычислено (%): Cl 10,25.

Библиографические ссылки

1. Драч Б.С. Конденсация фенилглиоксаля с метилуретаном. / Б.С. Драч, И.Ю. Долгушина, А.В. Кирсанов // Журн. орган. хим. – 1972. – Т.8, № 6. – С.1224 – 1227.
2. Штамбург В.Г. Синтез несимметричных ацилоинов и их гетероаналогов на основе 2-тиенилглиоксаля / В.Г. Штамбург, А.А. Анищенко, В.В. Штамбург и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2002. – Вип. 8 – С. 49 – 56.
3. Glover S.A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity // Tetrahedron – 1998. – V. 54, № 26. – P. 7229 – 7271.

Надійшла до редколегії 25.01.09