

УДК 547.514.72+541.623

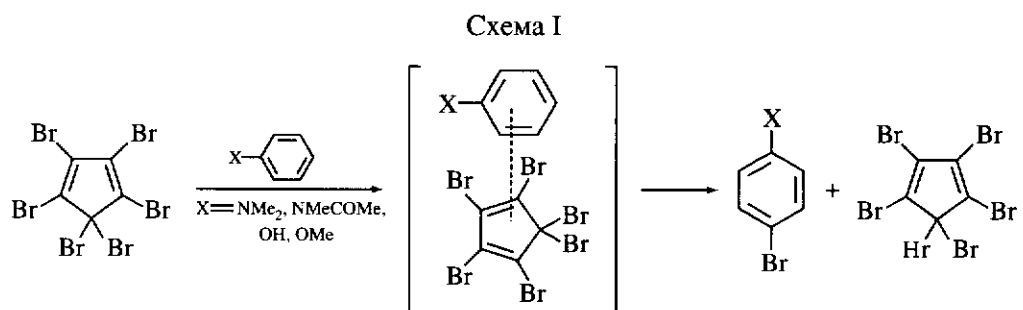
ФЛУКТУИРУЮЩИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЕ ПЕРЕНОСЧИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

© 2006 г. Г.А. Душенко¹, И.Е. Михайлов¹, академик В.И. Минкин²

Арилазо- и арилтио- пентаметоксикарбонилциклопентадиены, легко вступая в реакции с нуклеофильными реагентами при комнатной температуре, а также будучи устойчивыми и растворимыми в большинстве органических растворителей, могут использоваться как удобные и “мягкие” реагенты для селективного введения арилазо и арилтио групп в соединения, содержащие нуклеофильные углеродные и азотные центры.

Характерной чертой производных циклопентадиена, в которых осуществляются карусельные внутримолекулярные низкоэнергетические миграции элементцентрированных групп, является лабильность связи циклопентадиеновое

тивированными α -углеродными атомами, причем реакции электрофильного замещения ароматических соединений происходят селективно в *пара*-положение благодаря образованию промежуточных π -комплексов (схема I).



кольцо – мигрант. Кроме того, известна устойчивость циклопентадиенид-аниона, особенно стабилизированного электроноакцепторными заместителями, и его способность выступать в качестве хорошей уходящей группы.

Известны лишь единичные примеры подобного рода реакций переноса. Потенциально флуктуирующий гексабромциклопентадиен способен к межмолекулярному переносу брома к нуклеофильным углеродным центрам [1, 2]. Этот реагент гладко бромует ароматические амины и спирты, фураны, тиофены, а также кетоны с ак-

Циклопентадиенильный лиганд проявляет свойства хорошей уходящей группы и в реакциях обмена флуктуирующих P-, Ga-, Si-, Sn-, Ge-центрированных производных пентаметилциклопентадиена с нуклеофилами [3].

В связи с этим в данной работе была предпринята попытка осуществить межмолекулярные переносы элементцентрированных групп от соответствующих производных циклопентадиена на нуклеофильные центры других молекул. В качестве таких переносчиков были выбраны арилазо- и арилтио- производные пентаметоксикарбонилциклопентадиена, в которых перегруппировки элементцентрированных групп происходят с наиболее низкими активационными барьерами ($\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$, ккал/моль: – N=NAr 13.6–15.3, – SAr 16.0–20.7 [4–6]).

¹ Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону.

² Научно-исследовательский институт физической и органической химии Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону.

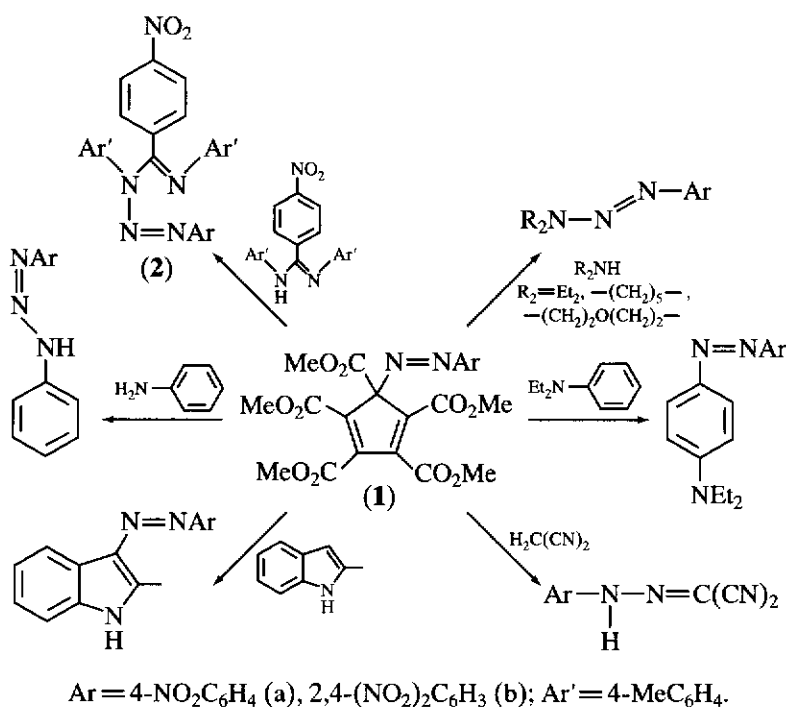
5-Арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены – стабильные реагенты для введения арилазогрупп

Взаимодействием солей арилдиазония с пентаметоксикарбонилциклопентадиенидом калия был получен ряд 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов (1) [4]. Данные соединения стабильны в твердом состоянии, хорошо растворимы в большинстве как полярных, так и неполярных органических растворителей и легко переносят арилазо группу на нуклеофильные центры других молекул в органических растворителях при комнатной температуре. Ранее [4] при помощи рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии было показано, что соединение **1b** с двумя нитрогруппами в арильном ядре существует в твердом состоянии в двух формах – ковалентного арилазо производного и пентаметоксикарбонилциклопентадиенида арилдиазония. В то же время соединение **1a** с одним электроноакцепторным заместителем в арильном ядре существует только в ионной форме. Соединения **1a,b** в твердом состоянии в обеих формах устойчивы и могут храниться достаточно длительное время. По данным РСА в таких диазониевых солях имеет место координация заряженного атома азота катиона атомами кислорода метоксикарбонильных групп аниона, что, по всей вероятности, и опре-

деляет их стабильность. В растворах неполярных и слабополярных органических растворителей **1a,b** находятся в ковалентной форме, и в них осуществляется быстрый обмен положений арилазо группы в циклопентадиеновом кольце через образование ионно-парного интермедиата. Способность существовать в ковалентной форме объясняет хорошую растворимость данных соединений в большинстве как полярных, так и неполярных органических растворителей.

Учитывая лабильность связи углерода C⁵ циклопентадиенового кольца с азотом арилазо группы и исходя из высокой подвижности арилазо группы в циклопентадиеновой системе, авторы предположили возможность применения соединений **1** в качестве диазореагентов в реакциях азосочетания с классическими азосоставляющими. Данное предположение подтверждается примером взаимодействия соединений **1a,b** с N,N'-диарилбензамидами с образованием соответствующих N-арилазо-N,N'-диарилбензамидинов **2a,b**. На примере соединения **1a** изучена реакционная способность 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов по отношению к классическим азосоставляющим. Обнаружено, что арилазоциклопентадиен **1a** легко взаимодействует при комнатной температуре в органических растворителях (бензол, ацетонитрил и др.) с N,N-диэтиланилином и малондинитрилом, а также анилином и вторичными аминами (диэтилами-

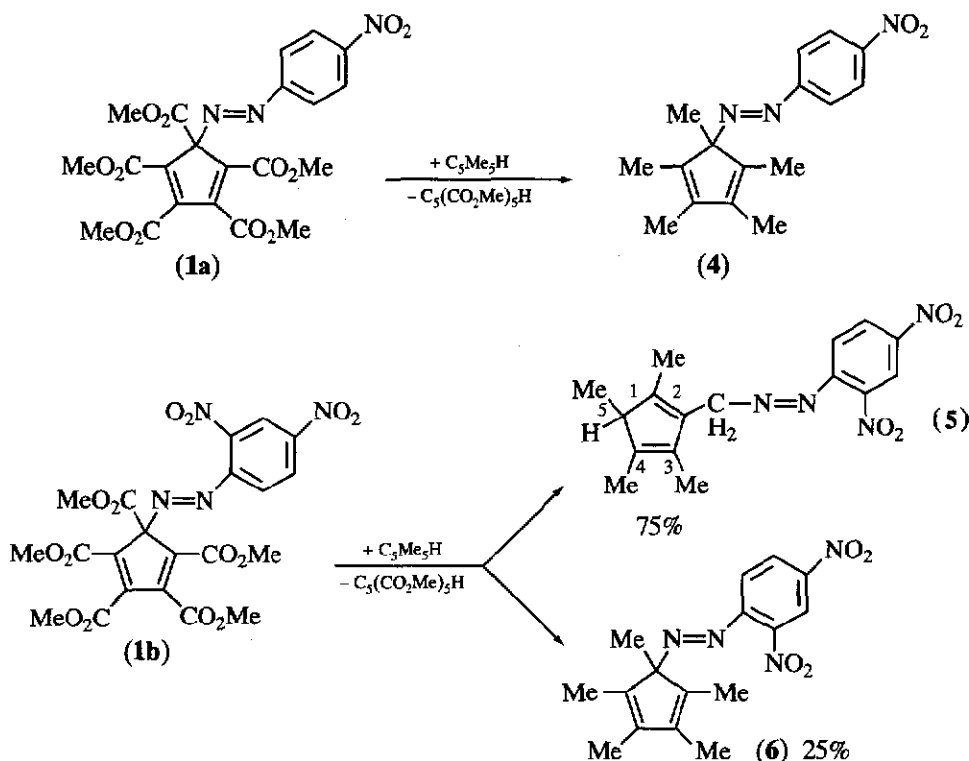
Схема II



ном, морфолином и пиперидином), образуя с количественным выходом продукты С-азосочетания (4-нитро-4'-диэтиламиноазобензол, 3-(4-нитрофенилазо)-2-метилиндол, 4-нитрофенилгидразомалонодинитрил) и триазены (1-(4-нитрофенил)-3-фенилтриазен, 1-(4-нитрофенил)-3,3-диэтилтриазен, морфолин-4-ил-(4-нитрофенил)диазен и (4-нитрофенил)пиперидин-1-ил-диазен) соответственно (схема II). Для нейтрализации образующегося в реакции пентаметоксикарбонилциклопентадиена, являющегося сильной кислотой, использовали либо двойной избыток нуклеофильного компонента реакции, либо основание типа ацетата натрия. При взаимодействии 5-(4-нитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (1a) с *n*-нитроанилином образуется 1,3-ди(4-нитрофенил)триазен с выходом

выходами [7]. При применении реагентов 1 в реакции с пентаметилциклопентадиеном 3 выход продуктов повысился до 65–70%. Интересно, что реакция соединений 1 с пентаметилциклопентадиеном в зависимости от степени замещения арильного ядра электроноакцепторными заместителями приводит к продуктам сочетания по кольцу или по метильному заместителю. Так, реакция соединения 1a с одним электроноакцепторным заместителем в *Ar*-группе с пентаметилциклопентадиеном 3 дает только один изомер – 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен (4). При взаимодействии 2,4-динитрофенилазопроизводного 1b с более электронодефицитным атомом азота наряду с изомером 6 образуется и 2-(2,4-динитрофенилазометил)-1,3,4,5-тетраметилциклопентадиен (5) (схема III).

Схема III



50%. При взаимодействии арилазоциклопентадиенов 1 с *m*-ксилолом образование красителя в данных условиях (ацетонитрил или бензол, комнатная температура) не происходит.

Обнаружено, что реакции солей диазония, содержащих неорганические анионы, с 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиеном (3), проходящие в водно-кислотных средах, приводят к продуктам азосочетания по циклопентадиеновому кольцу или метильной группе, причем с очень низкими

Строение соединения 5 подтверждают его ЯМР- и ИК-спектры. В ИК-спектре наблюдается полоса, указывающая на присутствие атома водорода в циклопентадиеновом ядре. В спектре ЯМР ^1H соединения 5 присутствуют сигналы четырех неэквивалентных метильных групп, при этом сигнал метильной группы при углероде C^5 расщеплен в результате за счет взаимодействия с H. Неэквивалентные протоны метиленовой группы, ввиду близости стереогенного центра C^5 ,

дают два сигнала, каждый из которых содержит расщепление, обусловленное их спин-спиновым взаимодействием между собой. Низкие значения константы спин-спинового взаимодействия метиленовых протонов свидетельствуют в пользу того, что азосочетание проходило по Me^2 , а не Me^1 . В спектрах ЯМР ^1H соединений 4,6 присутствуют три сигнала метильных групп с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 1.

Известно, что ковалентная форма солей диазона не является активной, поэтому механизм перечисленных выше реакций данных соединений с нуклеофилами, вероятнее всего, включает стадию образования ионно-парного интермедиата [4] из ковалентной формы 1 с последующим его взаимодействием с нуклеофилом. В связи с тем, что образование ионно-парного интермедиата быстрее происходит в полярном растворителе, реакция азосочетания в полярном ацетонитриле протекает быстрее, чем в неполярном бензоле.

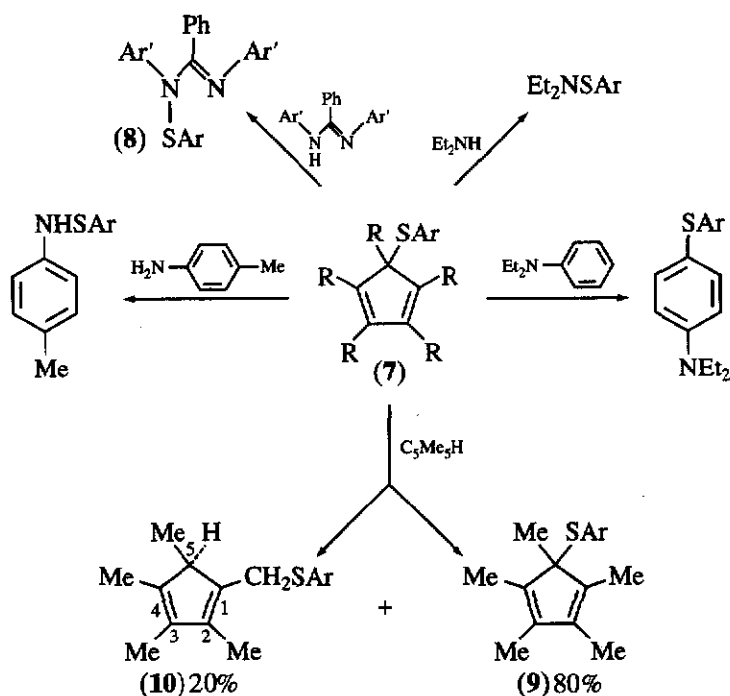
**Межмолекулярные переносы
арилтиогрупп от 5-арилтио-1,2,3,4,5-
пентаметоксикарбонилциклопентадиенов
на нуклеофильные центры других молекул**

Не только способные к диссоциации ари-лазо производные 1, но также и 5-арилтио-

1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены (7), обладающие низким энергетическим барьером круговых миграций арилтио групп [5] (что свидетельствует о лабильности связи C^5-S в этих соединениях), ведут себя как эффективные реагенты-переносчики тио групп.

В отличие от традиционных сульфенилхлоридов, которые являются гигроскопичными, арилтиоциклопентадиены 7 являются устойчивыми и могут храниться в течение длительного времени. Обнаружено, что арилтио производные 7 вступают в реакцию с соединениями, имеющими нуклеофильные азотные, а также активированные ароматические и алифатические углеродные центры. Так, при взаимодействии соединений 7 с $\text{N,N}'$ -диарилбензамидами при комнатной температуре в бензоле в течение 0.5–2 суток образуются N -арилсульфенил- $\text{N,N}'$ -диарилбензамиды 8. Также реакцией 5-(2-нитрофенилтио)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (7a) с диэтиламино и n -толуидином при комнатной температуре в течение 0.5 ч с количественным выходом были получены соответственно 2-нитрофенилсульфен- N,N -диэтиламид и 2-нитрофенилсульфен-4-толуидид (схема IV). Схема IV иллюстрирует реакции межмолекулярного переноса арилтиогрупп.

Схема IV



$\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$; $\text{Ar} = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (a), $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (b); $\text{Ar}' = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

В реакциях соединений **7** с амидами и аминами использован двойной эквивалент нуклеофильного компонента реакции, так как вторая его молекула связывает выделяющийся пентаметоксикарбонилциклопентадиен, являющийся сильной кислотой, образуя соответствующие соли. Скорость реакций с амидами в значительной степени зависит от их основности. Так, взаимодействие арилтиоциклопентадиенов **7** с более основным *N,N'*-ди(*n*-анизил)бензамидином протекает за 12 ч, а с менее основным *N,N'*-ди(*n*-толил)бензамидином в тех же условиях длится 2 суток. В то же время реакция сульфенирования диэтиламина и *n*-толуидина завершается в течение нескольких минут – 0.5 ч. Этот факт трудно объяснить, исходя лишь из различий в основности субстратов. По-видимому, различие в скорости реакции циклопентадиенов **7** с амидами и аминами связано и со стерическими затруднениями, обусловленными строением амидинов.

Обнаружено, что соединение **7a** также вступает в реакцию ароматического электрофильного замещения по атому углерода с *N,N*-диэтиланилином при кипячении смеси в ацетонитриле, образуя 2-нитро-4'-диэтиламинодифенилсульфид (схема IV).

Использование соединений **7** открывает путь получения арилтиопентаметилциклопентадиенов с NO_2 -группами в арильном кольце. Ранее эти соединения получить не удавалось в виду того, что активный пентаметилциклопентадиенид лития взаимодействует с нитро группами сульфенилхлоридов. Мы обнаружили, что 5-(2-нитрофенилтио)-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен (**9**) может быть получен реакцией 5-(2-нитрофенилтио)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (**7a**) с пентаметилциклопентадиеном **3**. При этом также образуется и 1-(2-нитрофенилтиометил)-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен (**10**) (схема IV). Изомеры **9** и **10** были разделены препаративно методом колоночной хроматографии.

В ИК-спектрах соединения **10** наблюдается полоса $\text{C}-\text{H}$ при 3050 см^{-1} , указывающая на присутствие атома водорода в циклопентадиеновом ядре при sp^3 -гибризованном атоме C^5 . В спектре ЯМР ^1H **9** в сильном поле наблюдается три сигнала протонов метильных групп с соотношением интенсивностей $2 : 2 : 1$. Сигналы, расположенные в более слабом поле и принадлежащие протонам Me -групп при двойной связи, несколько уширены, что обусловлено дальним спин-спиновым взаимодействием через 5 связей. В спектре ЯМР ^1H соединения **10** присутствуют сигналы протонов четырех неэквивалентных метильных

групп, сигнал CH_3 при атоме C^5 расщеплен в дублет при взаимодействии с протоном H^5 . Неэквивалентные протоны группы CH_2 дают 2 сигнала, каждый из которых содержит расщепление, обусловленное их спин-спиновым взаимодействием между собой. Соотношение изомеров **9** и **10** составляет $0.20 : 0.80$.

Обнаружено также, что соединение **7** ввиду стерических затруднений не вступает в реакции присоединения по кратным связям с циклогексеном и фенилацетиленом в отличие от арилсульфенилхлоридов, присоединяющихся по двойной или тройной связям.

Таким образом, 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены (**7**) могут выступать как удобные сульфенирующие реагенты в реакциях с первичными, вторичными аминами, амидами и др. В реакциях ароматического замещения в арильном кольце, а также замещения в активированных sp^3 -гибризованных углеродных центрах выходы продуктов несколько меньше, однако применение таких реагентов позволяет проводить селективные органические реакции, которые не осуществляются при использовании традиционных сульфенирующих реагентов. От сульфенилхлоридов 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены (**7**) выгодно отличаются высокой устойчивостью, а также тем, что в реакциях замещения по N - и C -нуклеофильным центрам они не затрагивают двойные и тройные связи, если таковые имеются в молекуле.

5-Арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены (**1**), легко вступая в реакцию азосочетания с нуклеофильными реагентами в органических растворителях при комнатной температуре, а также будучи устойчивыми в кристаллическом состоянии и хорошо растворимыми в большинстве органических растворителей, могут использоваться как удобные и мягкие реагенты для введения арилазогрупп в соединения, содержащие N - и C - нуклеофильные центры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H исследуемых соединений получены на спектрометре Bruker-AM с рабочей частотой на ядрах ^1H 300 МГц. Спектры ЯМР ^{13}C получены на спектрометрах Bruker-AM и Varian Unity с рабочей частотой по ядрам ^{13}C 75.47 МГц. ИК-спектры регистрировали на приборе Specord IR-75 в вазелиновом масле в тонком слое.

Реакция 5-(4-нитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (1a**) с *N,N*-ди-**

этиланилином, 2-метилиндолом, анилином и вторичными аминами. Общая методика. К 2 ммоль соединения **1a** [4] в 60 мл бензола добавляли по каплям при перемешивании 4 ммоль нуклеофильного компонента реакции (для анилина 20 ммоль). Смесь перемешивали 1 ч. Выпавший осадок пентаметоксикарбонилциклопентадиенида соответствующего аммония отфильтровывали, из маточного раствора удаляли растворитель, остаток хроматографировали на окиси алюминия (элюент — $\text{CHCl}_3 : \text{CCl}_4$) и затем перекристаллизовывали, выделяя соответствующие арилазопроизводные [8, 9]. Выходы 80–92%.

Реакция с 4-нитроанилином. 2 ммоль соединения **1a** в 20 мл ацетонитрила смешивали с 2 ммоль 4-нитроанилина и оставляли на ночь. **1,3-Ди(4-нитрофенил)триазен** выпадает в осадок, который отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из бензола [8]. Выход 50%.

Реакция с малонодинитрилом. К 2 ммоль соединения **1a** в 30 мл ацетонитрила добавляли по каплям при перемешивании смесь 2 ммоль малонодинитрила и 2 ммоль ацетата натрия в 10 мл ацетонитрила и 1 мл воды. Смесь перемешивали 1 ч. Растворитель удаляли и остаток хроматографировали на силиохроме (элюент $\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$, R_f 0.55) [9]. Выход 83%.

Реакция 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов (1a,b) с N,N'-ди(4-толил)-4-нитробензамидином. Общая методика. К раствору 4 ммоль амидина в 10 мл ацетонитрила добавляли по каплям при 0 °С раствор 2 ммоль арилазоциклопентадиена **1a** (**1b**). Смесь перемешивали при 0 °С в течение 1 ч. Растворитель удаляли при комнатной температуре, остаток промывали эфиром (6 × 10 мл). Нерастворившиеся желтые кристаллы представляли собой пентаметоксикарбонилциклопентадиенид N,N'-ди(4-толил)-4-нитробензамидиния. Промывные эфирные растворы упаривали при комнатной температуре до 15 мл и выдерживали при –10 °С несколько часов. При этом выпадали желтые кристаллы N-арилазобензамидинов **2a** (**2b**). Выходы 94–95%.

N-(4-Нитрофенилазо)-N,N'-ди(4-толил)-4-нитробензамидин (2a). Т. пл. 128–129 °С (с разл.). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1675 ($\text{C}=\text{N}$), 1530 (NO_2), 1350 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, CD_2Cl_2), δ , м.д.: 8.28–6.65 (16H, м, Ar), 2.16 (3H, с, Me), 2.14 (3H, с, Me). Найдено, мас. %: C 65.47, H 4.50, N 17.10. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, мас. %: C 65.59, H 4.55, N 17.00.

N-(2,4-Динитрофенилазо)-N,N'-ди(4-толил)-4-нитробензамидин (2b). Т. пл. 115–117 °С (с разл.). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1650

($\text{C}=\text{N}$), 1530 (NO_2), 1355 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, CD_2Cl_2), δ , м.д.: 8.48–6.78 (15H, м, Ar), 2.23 (3H, с, Me), 2.18 (3H, с, Me). Найдено, мас. %: C 60.02, H 3.99, N 18.28. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_6$. Вычислено, мас. %: C 60.11, H 3.90, N 18.18.

Реакция 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов (1a,b) с 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиеном.

К раствору 4 ммоль 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена (**3**) в 10 мл бензола добавляют по каплям при +5 °С и перемешивании раствор 4 ммоль соединения **1a** (**1b**) в 20 мл бензола. Смесь перемешивают 3 ч. Растворитель удаляют под вакуумом. Остаток хроматографируют на окиси алюминия (элюент CHCl_3 – гексан, 1 : 2).

5-(4-Нитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен (4). R_f 0.65. Выход 74%. Желтые кристаллы (из гексана), т. пл. 102–103 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.26 (3H, с, CH_3), 1.59 (6H, с, CH_3), 1.88 (6H, с, CH_3), 7.65–8.24 (4H, м аром. H). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 9.81, 11.55 (CH_3^{1-4}), 14.29 (CH_3^5), 88.64 (C^5 –Ср-кольца), 128.98, 133.63 (С аром. колец), 136.60, 139.82, (C^{1-4} Ср-кольца), 147.14, 155.33 (четв. С аром. колец). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1605, 1590 ($\text{C}=\text{C}$), 1530 (NO_2), 1480, 1350 (NO_2), 1100, 1060. Найдено, мас. %: C 67.30, H 6.75, N 14.72. Формула $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, мас. %: C 67.35, H 6.71, N 14.73.

2-(2,4-Динитрофенилазо)-1,3,4,5-пентаметилциклопентадиен (5). R_f 0.85. Выход 52%. Красное масло. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.06 (3H, д, J 7.2 Гц, CH_3), 1.19 (3H, с, CH_3), 1.63 (3H, с, CH_3), 1.74 (3H, с, CH_3), 3.16 (1H, кв, J 7.2 Гц, СН Ср-кольца), 4.69, 4.83 (2H, дд, J 1,5 Гц, CH_2), 7.29–8.76 (3H, м, аром. H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3100 (CH), 1605 ($\text{C}=\text{C}$), 1545, 1330 (NO_2). Найдено, мас. %: C 58.12, H 5.41, N 16.98. Формула $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, мас. %: C 58.17, H 5.49, N 16.96.

5-(2,4-Динитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен (6). R_f 0.70. Выход 17%. Оранжевые кристаллы из (гексана), т. пл. 79–80 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.23 (3H, с, CH_3), 1.65 (6H, с, CH_3), 1.86 (6H, с, CH_3), 7.20–8.76 (3H, м, аром. H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1540, 1330 (NO_2). Найдено, мас. %: C 58.10, H 5.56, N 16.88. Формула $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, мас. %: C 58.17, H 5.49, N 16.96.

Реакция 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов (7) с N,N'-диарилбензамидинами. Общая методика. К раствору 2 ммоль арилтиоциклопентадиена **7** [5] в 50 мл бензо-

ла добавили раствор 4 ммоль соответствующего амидина. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 0.5–2 дня. Выпавший в осадок пентаметоксикарбонилциклопентадиенид амидиния фильтровали, из маточного раствора при пониженном давлении удаляли бензол и остаток кристаллизовали из гексана, получая желтые кристаллы соответствующих N-арилсульфенилбензамидинов (8).

N-(2-Нитрофенилсульфенил)-N,N'-ди(4-толил)бензамидин (8a). Выход 75%, т. пл. 142–143 °С (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$), δ , м.д.: 1.94 (3H, с, Me), 1.98 (3H, с, Me), 6.81–8.45 (17H, м, Ar-H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1625, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1525, 1340 (NO_2). Найдено, мас. %: C 71.43; H 5.22; N 9.18; S 7.18. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, мас. %: C 71.50; H 5.11; N 9.27; S 7.07.

N-(4-Нитрофенилсульфенил)-N,N'-ди(4-толил)бензамидин (8b). Выход 80%, т. пл. 146–147 °С (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$), δ , м.д.: 1.90 (3H, с, Me), 1.95 (3H, с, Me), 6.88–8.21 (17H, м, Ar-H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1620, 1605 ($\text{C}=\text{N}$), 1530, 1335 (NO_2). Найдено, мас. %: C 71.45; H 5.01; N 9.32; S 7.16. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, мас. %: C 71.50; H 5.11; N 9.27; S 7.07.

N-(4-Нитрофенилсульфенил)-N,N'-ди(4-анизил)бензамидин (8c). Выход 80%, т. пл. 139–140 °С (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$), δ , м.д.: 3.26 (3H, с, OMe), 3.29 (3H, с, OMe), 6.90–8.23 (17H, м, Ar-H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1620, 1605 ($\text{C}=\text{N}$), 1530, 1340 (NO_2). Найдено, мас. %: C 66.72; H 4.88; N 8.56; S 6.66. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, мас. %: C 66.79; H 4.77; N 8.65; S 6.60.

Реакция 5-(2-нитрофенилтио)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (7a) с диэтиламинном и *n*-толуидином. К раствору 2 ммоль 5-(2-нитрофенилтио)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (7a) в 50 мл бензола добавили раствор 4 ммоль соответствующего амина в 30 мл бензола. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 0.5 ч. Выпавший осадок пентаметоксикарбонилциклопентадиенида аммония отфильтровывали. Из маточного раствора удаляли бензол. Продукты хроматографировали на окиси алюминия (элюент: хлороформ-гексан, 1 : 1).

2-Нитрофенилсульфен-N,N-диэтиламид [10]. Выход 80%. **2-Нитрофенилсульфен-4-толуидид [10].** Выход 80%.

Реакция 5-(2-нитрофенилтио)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (7a) с N,N-диэтиланилином. К раствору 2 ммоль 7a в 50 мл

ацетонитрила добавили раствор 4 ммоль N,N-диэтиланилина в 30 мл ацетонитрила. Реакционную смесь кипятили 2 ч. Из маточного раствора при пониженном давлении удаляли ацетонитрил. Остаток хроматографировали на силохроме (элюент: хлороформ-гексан, 1 : 2, R_f 0.45). Получили **2-нитро-4'-диэтиламинодифенилсульфид [10]**. Выход 53%.

Реакция 7a с 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиеном. К раствору 4 ммоль соединения 7a в 30 мл бензола добавили раствор 4 ммоль 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена в 10 мл бензола. Реакционную смесь выдерживали 2 дня при комнатной температуре, после чего растворитель удаляли и остаток хроматографировали на силохроме (элюент: CCl_4 – гексан, 1 : 2). Суммарный выход изомеров 9 и 10 – 65%. Соотношение изомеров 9 : 10 = 0.20 : 0.80.

5-(2-Нитрофенилтио)-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен (9) (R_f 0.55). Оранжевые кристаллы, т. пл. 89 °С (из бензола). Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 0.93 (3H, с, CH_3), 1.40 (6H, с, CH_3), 1.56 (6H, с, CH_3), 6.34–7.35 (4H, аром. H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1640, 1600, 1565, 1525 (NO_2), 1355 (NO_2), 1310, 1115, 1965, 1040, 855, 785, 745, 695. Найдено, мас. %: C 66.70, H 6.60, N 4.91, S 11.00. Формула $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, мас. %: C 66.41, H 6.62, N 4.84, S 11.08.

1-(2-Нитрофенилтиометил)-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен (10) (R_f 0.5). Кристаллы желтого цвета, т. пл. 103–104 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м.д.: 1.09 (3H, д, 3J 7.8 Гц, CH_3), 1.76 (3H, с, CH_3), 1.82 (3H, с, CH_3), 1.87 (3H, с, CH_3), 2.77 (1H, кв, 3J 7.8 Гц, CH), 3.89, 4.16 (2H, дд, 2J 12.0 Гц), 7.36–8.19 (4H, м, аром.). ИК-спектр (CCl_4), ν , см^{-1} : 3070, 3045 (CH), 2950 (CH_3), 2910 (CH_3), 2860 (CH_3), 2840 (CH_3), 1590 ($\text{C}=\text{C}$), 1560, 1515 (NO_2), 1450, 1445, 1375, 1340 (NO_2), 1305, 1250, 1165, 1145, 1100, 1055, 1035, 850. Найдено, мас. %: C 66.31, H 6.70, N 4.89, S 11.18. Формула $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, мас. %: C 66.41, H 6.62, N 4.84, S 11.08.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 8, проект “Синтез и молекулярный дизайн новых фото- и электролюминесцентных 8-гидроксикинолиновых соединений для органических светоизлучающих диодов (OLEDs)”, программы ОНЗ РАН “Развитие технологий мониторинга, экосистемное моделирование и прогнозирование при изучении природных ресурсов в условиях аридного климата”, РФФИ (гранты 06-03-32158, 06-03-96632p_юг_a) и проекта Минобрнауки РНП.2.2.2.2.5592.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magen S., Oren J., Fuchs B. Novel Bromination Reagents. Hexabromocyclopentadiene: Bromination of Activated Saturated Sites // *Tetrahedron Lett.* 1984. Vol. 25. N 31. P. 3369–3372.
2. Fuchs B., Belsky Y., Tartakovsky E., Zizushvily J., Weinman S. Novel Bromination Reagents. Electrophilic Aromatic Bromination by Hexabromocyclopentadiene // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. N 14. P. 778–779.
3. Jutzi P., Reumann G. Cr* Chemistry of Main-Group Elements // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. Vol. 14. P. 2237–2482.
4. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Олехнович Л.П., Минкин В.И. Влияние орто-заместителя на скорость миграций арилазо групп в производных 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена // *ЖОрХ.* 1984. Т. 20. Вып. 11. С. 2306–2311.
5. Михайлов И.Е., Минкин В.И., Кленкин А.А., Душенко Г.А., Компан О.Е., Стручков Ю.Т., Олехнович Л.П., Борисенко Н.И. Таутомерные миграции арилтио и трифторметилселеногрупп в системе пентаметоксикарбонилциклопентадиена // *ЖОрХ.* 1988. Т. 24. Вып. 11. С. 2301–2309.
6. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элементцентрированные мигранты // *Успехи химии.* 2003. Т. 72, № 10. С. 978–1010.
7. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И., Устынюк Ю.А., Олехнович Л.П. Реакция азосочетания солей арилдiazония с пентаметилциклопентадиеном // *ЖОрХ.* 1984. Т. 20. Вып. 1. С. 207–208.
8. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Скачков Р.В., Кленкин А.А., Диваева Л.Н., Минкин В.И. Стабильные 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены – эффективные переносчики арилазо групп // *ЖОрХ.* 1994. Т. 30. Вып. 5. С. 790–791.
9. Душенко Г.А., Скачков Р.В., Михайлов И.Е., Диваева Л.Н., Минкин В.И. Переносы арилазо групп от 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов к нуклеофильным углеродным центрам // *ЖОрХ.* 1994. Т. 30. Вып. 7. С. 1076–1077.
10. Душенко Г.А., Скачков Р.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. Реакции 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов с аминами // *ЖОрХ.* 1997. Т. 33. Вып. 3. С. 465–466.

FLUCTIONAL CYCLOPENTADIENE COMPOUNDS – EFFICIENT CARRIERS OF FUNCTIONAL GROUPS

G.A. Dushenko, I.E. Mikhailov, academician RAS V.I. Minkin

Arylazo- and arylthio- pentamethoxycarbonylcyclopentadienes, easily reacting with nucleophilic reagents at ambient temperature, and also being stable and soluble in the majority of organic solvents, can be used as convenient and “mild” reagents for selective introduction of arylazo and arylthio groups in the compounds containing nucleophilic carbon and nitrogen centres.

REFERENCES

1. Magen S., Oren J., Fuchs B. 1984. Novel Bromination Reagents. Hexabromocyclopentadiene: Bromination of Activated Saturated Sites. *Tetrahedron Lett.* 25(31): 3369–3372.
2. Fuchs B., Belsky Y., Tartakovsky E., Zizushvily J. Weinman S. 1982. Novel Bromination Reagents. Electrophilic Aromatic Bromination by Hexabromocyclopentadiene. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (14): 778–779.
3. Jutzi P., Reumann G. 2000. Cp* Chemistry of Main-Group Elements. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 14: 2237–2482. doi: 10.1039/b001365j.
4. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I., Olekhovich L.P. 1984. [*Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 2306–2311. (In Russian).
5. Mikhailov I.E., Minkin V.I., Klenkin A.A., Dushenko G.A., Kompan O.E., Struchkov Y.T., Yanovsky A.I., Olekhovich L.P., Borisenko N.I. 1988. [Structure and tautomerism of cyclopentadiene derivatives: IV. Tautomeric migrations of arylthio and trifluoromethylseleno groups in the pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene system]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii.* 24(11): 2301–2309. (In Russian).
6. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A. 2003. Circumambulatory rearrangements of cyclopolyenes containing element-centred migrants. *Russian Chemical Reviews.* 72(10): 867–897. doi: 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848.
7. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I., Ustynyuk Y.A., Olekhovich L.P. 1984. [Reaction of nitrogen coupling of aryl diazoniums with pentamethylcyclopentadiene]. *Zhurnal organicheskoy khimii.* 20(1): 207–208. (In Russian).
8. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Skachkov R.V., Klenkin A.A., Divaeva L.N., Minkin V.I. 1994. *Zhurnal organicheskoy khimii.* 30(5): 790–791. (In Russian).
9. Dushenko G.A., Skachkov R.V., Mikhailov I.E., Divaeva L.N., Minkin V.I. 1994. Transfers of arylazo groups from 5-(aryldiazo)-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienes to nucleophilic carbon centers. *Zhurnal Organicheskoy Khimii.* 30(7): 1076–1077. (In Russian).
10. Dushenko G.A., Skachkov R.V., Mikhailov I.E., Minkin V.I. 1997. Reactions of 5-(arylthio)-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene with amines. *Russian Journal of Organic Chemistry.* 33(3): 414–415.