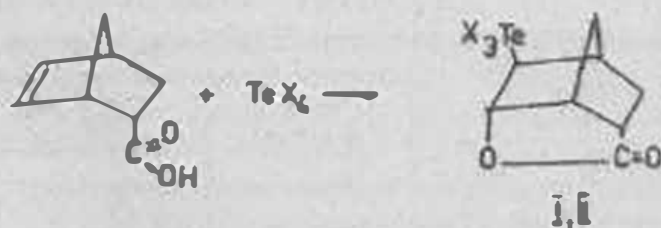


## РЕАКЦИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ БИЦИКЛУ [2.2.1] ГЕПТ-5-ЕН-ЭНДО-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ТЕТРАХЛОР(БРОМ) ТЕЛЛУРОМ.

Балов И.М., Ершова И.И., Лендел В.Г.

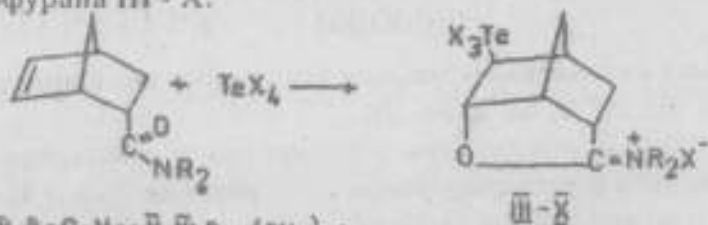
В продолжение исследований реакции присоединения тетрагалогеидов селена и теллура к молекулам, содержащим углерод-углеродные связи и электронодонорные группы [ 1 ] нами изучены реакции электрофильного присоединения тетрахлор(бром)теллура к бицикло[2,2,1]庚-5-ен-2-карбоновой кислоте и ее N-замещенным амидов. Исходные соединения нами получены по описанным в литературе методикам [2,3].

Мы нашли, что бицикло[2,2,1]庚-5-ен-2-карбоновая кислота с  $TeX_4$  образует трициклическую лактонную систему:



Лактонизация кислоты происходит благодаря внутримолекулярной атаке кислорода карбонильной группы и направлению несущего положительный заряд атома углерода в промежуточном комплексе, образующимся при электрофильной атаке тетрагалогеида теллура по двойной связи бицикло[2,2,1]庚-5-ена. При взаимодействии

тетрагалогенидов теллура с N-замещенными бицикло [2,2,1] гепт-5-ен-эндо-2-карбоксамидами по разработанной нами методике при температуре  $-5^{\circ}\text{C}$  гладко образуется трициклическая система - 4-тригалогентеллуриобицикло [2,2,1] гептао [2,6-b, c]-тетрагидрофурана III - X:

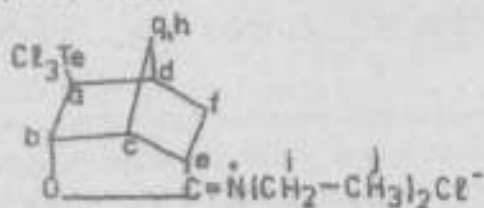


III, IV R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; V, VI R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; VII, VIII R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; IX, X R = H; III, V, VII, IX X = Cl; IV, VI, VIII, X X = Br.

Данные ИК спектров и спектроскопии ПМР соединений I - X приведены в таблице.

В ИК спектрах продуктов III - X имеется полоса поглощения при  $490\text{ см}^{-1}$ , которую мы относим к валентным колебаниям связи C-Te. Наиболее информативным является появление в ИК спектре полосы поглощения при  $1690\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует группу C=N и исчезновение полосы поглощения амидной группы. В спектрах ПМР III - VIII отсутствуют сигналы в области 5.5-6.0 м.д., которые характеризуют протоны группировки -CH=CH-. В области 6.45-6.58 м.д. появляется сигнал протона группировки CH-TeX<sub>3</sub>.

Предположенная структура соединений I - X подтверждается ИК и ПМР спектрами. Несмотря на то, что в большинстве случаев сигналы протонов проявляются в виде мультиплетов, отнесение их на основании литературных данных удается сделать достаточно точно. Так, для соединений III в спектре ПМР сигналы протонов H<sub>a</sub> проявляются при 6.45 м.д. Сигналы протонов H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>, H<sub>e</sub> проявляются в виде сложного мультиплета при 3.30-3.90 м.д.



Сигналы протонов H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub> находятся при 2.22-2.57 м.д., а H<sub>g</sub> и H<sub>h</sub> при 1.64-2.04 м.д. Протоны H<sub>i</sub> группы CH четко проявляются в виде триплетов с центром при 1.25 и 1.28 м.д. Соотношение интегральных сигналов хорошо согласуется с соотношением протонов в предложенной нами структуре соединения.

Таблица.

Характеристика синтезированных соединений.

Соединение	Тпл, °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %	
		С	Н	Гал.		С	Н	Гал.		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
I	136-138	26,34	3,52	28,01	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>	25,87	2,45	28,68		11
II	мискообразное	20,02	2,35	51,33	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> TeBr <sub>3</sub>	19,04	1,79	50,06		10

III	259-261	31.57	3.88	30.21	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NOTeCl <sub>3</sub>	31.15	4.13	30.64	89
IV	234-236	22.15	3.04	49.34	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NOTeBr <sub>3</sub>	22.50	2.98	49.90	95
V	270-272	32.34	4.17	29.93	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NOTeCl <sub>3</sub>	32.89	4.03	29.87	60
VI	246-247	23.73	3.10	48.40	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NOTeBr <sub>3</sub>	23.92	2.93	48.98	61
VII	252-254	30.01	3.29	29.11	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> TeCl <sub>3</sub>	30.23	3.59	29.74	88
VIII	250-252	22.541	2.51	49.73	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> TeBr <sub>3</sub>	22.02	2.6	48.83	99
IX	228-230	24.32	2.38	34.54	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NOTeCl <sub>3</sub>	23.63	2.72	34.87	58
X	224-226	15.93	2.13	54.39	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NOTeBr <sub>3</sub>	16.44	1.89	54.69	80

Продолжение таблицы

Соединение	ИК спектр, см <sup>-1</sup>	Спектр ПМР, δ м. д.
1	2	3
III	475(C-Te), 740(C-Cl), 1125(C-O-C), 1695(C=N)	1.25(с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.28(с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.62-2.04(м, 2HC <sup>β</sup> H <sub>2</sub> ), 2.22-2.57(м, 3HC <sup>γ</sup> H, C <sup>γ</sup> H <sub>2</sub> ), 3.30-3.90(м, 5HC <sup>α</sup> H, C <sup>α</sup> H, CH <sub>2</sub> , C <sup>β</sup> H), 6.45(м, 1H, C <sup>α</sup> H)
IV	465(C-Te), 560(C-Br), 1115(C-O-C), 1680(C=N)	1.23(с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.26(с, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.65-2.04(м, 2HC <sup>β</sup> H <sub>2</sub> ), 2.19-2.57(м, 3HC <sup>γ</sup> H, C <sup>γ</sup> H <sub>2</sub> ), 3.36-4.05(м, 5HC <sup>α</sup> H, C <sup>α</sup> H, CH <sub>2</sub> ), 6.54(м, 1H, C <sup>α</sup> H)
V	475(C-Te), 780(C-Cl), 1105(C-O-C), 1695(C=N)	
VI	492(C-Te), 560(C-Br), 1100(C-O-C), 1680(C=N)	
VII	490(C-Te), 785(C-Cl), 1115(C-O-C), 1785(C=N)	1.62-2.16(м, 2H, C <sup>β</sup> H <sub>2</sub> ), 2.16-2.70(м, 3H, C <sup>γ</sup> H, C <sup>γ</sup> H <sub>2</sub> ), 3.30-4.20(м, 1H, C <sup>β</sup> H, C <sup>α</sup> H, C <sup>α</sup> H, -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 6.48(м, 1HC <sup>α</sup> H)
VIII	490(C-Te), 785(C-Cl), 1115(C-O-C), 1785(C=N)	1.62-2.16(м, 2H, C <sup>β</sup> H <sub>2</sub> ), 2.16-2.70(с, 3H, C <sup>γ</sup> H, C <sup>γ</sup> H <sub>2</sub> ), 3.30-4.20(м, 1H, C <sup>β</sup> H, C <sup>α</sup> H, C <sup>α</sup> H, -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 6.48(м, 1HC <sup>α</sup> H)
IX	485(C-Te), 785(C-Cl), 1110(C-O-C), 1780(C=N)	1.65(м, 2H, C <sup>β</sup> H <sub>2</sub> ), 2.04-2.76(м, 3H, C <sup>γ</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>γ</sup> H), 3.54-4.20(м, 3H, C <sup>β</sup> H, C <sup>α</sup> H, C <sup>α</sup> H), 4.86(м, 1H, C <sup>α</sup> H), 6.58(м, 1H, C <sup>α</sup> H)
X	490(C-Te), 560(C-Br), 1120(C-O-C), 1695(C=N)	1.63-2.14(м, 2H, C <sup>β</sup> H <sub>2</sub> ), 2.14-2.83(м, 3H, C <sup>γ</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>γ</sup> H), 3.36-3.90(м, 2H, C <sup>β</sup> H <sub>2</sub> ), 4.95(м, 2H, H <sub>2</sub> ), 6.50(м, 1H, C <sup>α</sup> H)

Из приведенных данных видно, во-первых, что бицикло-[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2-карбоновая кислота под действием тетрагалогенидов теллура подвергается лактонизации благодаря внутримолекулярной атаке кислорода карбоксильной группы. Во-вторых, присоединения тетрагалогенидов теллура по двойной связи бицикло-[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2-карбоксамидов с атакой промежуточного образующего карбокатионного центра карбонильным атомом кислорода. Такое направление реакции тетрагалогенидов теллура имеет многочисленные аналоги для электрофильного присоединения других электрофильных реагентов к норборненовым системам, содержащим эндо-функциональные группировки [4]. В-третьих, проведенные исследования дают возможность сделать вывод, что при реакциях тетрагалогенидов теллура с непредельными кислотами и их амидами образуются пятизвенные системы с атомом кислорода в кольце. Реагирующие компоненты вступают в реакцию в соотношении 1:1. В-четвертых, группировка X<sub>3</sub>Te-S← недостаточно активна для дальнейшей реакции присоединения по кратной углерод-углеродной связи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в таблетках KBr. Спектр ПМР получен на приборе Tesla BS-487 Ф (100МГц) в ДМСО.

Лактон 5-тригалогентеллурибицикло [2,2,1] гептан-эндо-2-карбоновой кислоты (I, II).

К раствору 2,76 г (20 ммоль) бицикло [2,2,1] гепт-5-ен-эндо-2-карбоновой кислоты в 140 мл диэтилового эфира при перемешивании и охлаждении, прибавляют 3,2 г (20 ммоль)  $TeO_2$  растворимого в рассчитанном количестве концентрированной бромисто(хлористо)водородной кислоты. Реакционную смесь перемешивают на протяжении 6 часов. Эфирный слой отделяют, сушат безводным сульфатом натрия. Осадок отфильтровывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Соединение I: ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 440 (C-Te); 735 (C-Cl); 1115 (C-O-C); 1787 (C=O).

Соединение II: ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 485 (C-Te); 538 (C-Br); 1112 (C-O-C); 1785 (C=O).

4-Тригалогентеллурибицикло [2,2,1] гептено [2,6-b, c] тетрагидрофуран-2-N, N-диалкиламмоний галогенид (III-X).

К раствору 5,0 ммоль N, N-диалкилбицикло[2,2,1]-гепт-5-ен-эндо-2-карбоксамиды в 100 мл диэтилового эфира, при перемешивании и охлаждении до  $-5^{\circ}C$ , прибавляют 5,0 ммоль  $TeO_2$  растворимого в рассчитанном количестве концентрированной бромисто(хлористо)водородной кислоты. Реакционную смесь перемешивают 6 часов. Выпавший осадок фильтруют и сушат в вакуум-эксикаторе.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что бицикло [2,2,1] гепт-5-ен-эндо-2-карбоновая кислота под действием тетрагалогенидов теллура подвергается лактонизации благодаря внутримолекулярной атаке кислорода карбоксильной группы.

2. Установлено, что тетрагалогениды теллура присоединяются по двойной связи к бицикло [2,2,1] гепт-5-ен-эндо-2-карбоксамидам с атакой промежуточного образующегося карбокатионного центра карбонильным атомом кислорода.

3. В результате реакций тетрагалогенидов теллура с неопределёнными кислотами и их амидами образуются пятизвенные трициклические системы с атомом кислорода в кольце.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мигалина Ю.В., Сани А.Ю., Балог И.М., Петрус В.В., Ершова И.И., Лендел В.Г. /ХГС.- 1989.- №.- С.743-745.
2. Roberts J.P., Frumbull E.R., Bennet J.W., Armstrong R. /J.Am.Chem.Soc.- 1950.- Vol.72.- P.3116.
3. Малиновский М.С., Касьян Л.И., Овсяник Д.Д., Самитов Ю.Ю., Терентьев П.Б., Беликов А.Б. /ЖОрХ.- 1974.- Т.10.- С.1173.
4. Станинец В.И., Шилов Е.А., Коряж Е.Б. /ДАН СССР.- 1967.- Т.172.- С.874.

### SUMMARY

The three cyclic systems of 4-trihalogenotellurobicyclo [2,2,1] heptano [2,6-b, c] tetrahydrofurana are formed under two-phase tellurhalogenization of bicyclo [2,2,1] hept-5-en-endo-2-carbonic acid and its N-substituted amides. A structure of synthesised compound was maintained by the IR and PMR spectra (spectroscopy).