

УДК 547.217.1:547.497.6

С.В. Кравченко

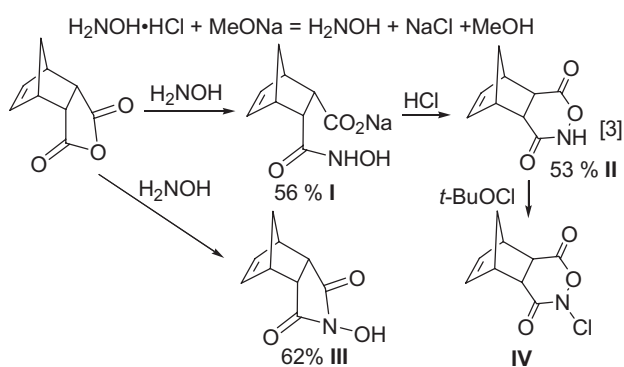
СТРОЕНИЕ *N*-ГИДРОКСИИМИДА БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕН-ЭНДО,ЭНДО-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, г. Днепропетровск

Ранее другими авторами утверждалось, что при взаимодействии ангидрида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты с гидросиламином в метаноле образуется 1,4-диоксо-5,8-эндо-метилден-3,8,9,10-тетрагидробенз-2,3-оксазин. Показано, что ангидрид бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты в реакции с гидросиламином в среде метанола образует *N*-гидроксиимид бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты. Температура плавления перекристаллизованного *N*-гидроксиимида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты 163–164°C. Структура *N*-гидроксиимида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты доказана с помощью ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным рентгеноструктурного анализа в *N*-гидроксиимиде бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты пирролидиновый цикл имеет *транс*-ориентацию относительно метиленового мостика нонборнана – торсионный угол C9–C8–C3–C2 151,04(13) град. Длина связи N–O составляет 1,3806(17) Å. Атом азота имеет планарную конфигурацию – сумма валентных углов 359,37 град.

© С.В. Кравченко, 2014

Взаимодействие фталевого ангидрида с гидроксиламином является удобным и селективным способом получения *N*-гидроксифталимида. Однако продукту взаимодействия ангидрида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты (эндикового ангидрида) с гидроксиламином в среде метанола на основании данных спектра ЯМР ^1H приписана структура 1,4-диоксо-5,8-эндо-метилен-3,8,9,10-тетрагидробенз-2,3-оксазина (II) [1], хотя первоначально на основании химических превращений и ИК-спектров другими авторами [2] предполагалась структура соответствующего *N*-гидроксиимида (III):



Данная работа посвящена устранению этого противоречия. Авторы работы [1] первоначальный продукт взаимодействия эндикового ангидрида с гидроксиламином постулировали как *Na*-соль (I), подкисление которой приводит к образованию 2,3-оксазина II [1]. Однако возникает вопрос, каким образом при взаимодействии 3,88 г (55,827 ммоль) $\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$ с раствором 1,28 г (55,652 г-атом) металлического *Na* в метаноле, то есть с 55,652 ммоль *MeONa*, может образоваться *Na*-соль I. Ведь весь *MeONa* переводится при этом в 55,652 ммоль *NaCl*. Доказательство структуры 2,3-оксазина II с помощью только данных спектра ЯМР ^1H трудно признать строгим и, тем более, однозначным.

Продолжая наши предыдущие исследования в области *N*-хлор-*N*-ацилоксиамидов [2], мы осуществили взаимодействие свежеисублимированного в вакууме ангидрида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты (эндикового ангидрида) с гидроксиламином в среде метанола, и полученный продукт (бесцветные кристаллы с т.пл. 163–164°C (в работе [1] т.пл. 160°C) попытались прохлорировать по атому азота *трет*-бутилгипохлоритом [3]. Однако получить ожидаемое *N*-хлорпроизводное (IV) не удалось – постулированная ранее [1] структура 1,4-диоксо-5,8-эндо-метилен-3,8,9,10-тетрагидробенз-2,3-оксазина II оказалась неверной. По-

этому нами было осуществлено установление строения данного соединения современными физико-химическими методами.

Подробное изучение строения продукта взаимодействия эндикового ангидрида с гидроксиламином с помощью ЯМР ^1H спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА показало, что он является *N*-гидроксиимидом бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты, как предполагалось первоначально [2], исходя из классических представлений органической химии, вопреки работе [1].

В спектре ЯМР ^1H присутствуют два дублета АВ (1,496 и 1,585, $^2J=8,4$ Гц) протонов метиленовой группы, два близко расположенных синглета протонов у третичных атомов углерода – при 3,252 м.д. (C(3)H, C(6)H) и при 3,265 м.д. (C(1)H, C(2)H); синглет протонов у двойной связи при 6,063 м.д. (C(4)H, C(5)H), а также синглет кислого протона связи NOH при 10,557 м.д. Подобные значения сдвигов протона связи NOH характерны для 3-гидрокси-5-арилмидазолидин-2,4-дионов (3-*N*-гидрокси-5-арилгидантоинов), в которых группа NOH также находится между двумя группами C=O [4]. Кроме того, данные спектра ЯМР ^1H свидетельствуют о симметричности структуры соединения III, последняя противоречит структуре II.

В масс-спектре соединения III присутствует пик иона с m/z 180 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100%).

Структура соединения III однозначно подтверждается также данными РСА (рис. 1, табл. 1, 2).

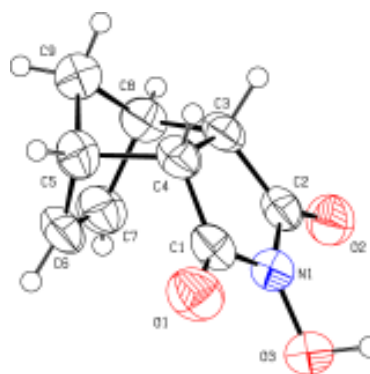


Рис. 1. Строение *N*-гидроксиимида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты 3 согласно данным РСА

Нонборнанный и пирролидиновый циклы сочленены по *цис*-типу (торсионный угол $\text{N3}-\text{C3}-\text{C4}-\text{N4}$ 0 град., пирролидиновый цикл имеет *транс*-ориентацию относительно метиленового мостика нонборнана (торсионный угол $\text{C9}-\text{C8}-\text{C3}-\text{C2}$ 151,04(13) град.) Атом азота N(1) имеет очень слабопирамидальную, почти плоскую конфигурацию, параметр пирамидальнос-

ти Винклера – Дунитца [5] 171°, сумма валентных углов у атома N(1) составляет 359,37 град. В кристалле молекулы III связаны в двойные цепочки вдоль оси *b* межмолекулярными водородными связями O3–H3...O2ⁱ [*i*: 1–*x*, 1/2+*y*, 1/2–*z*] (H...O 1,69(3) Å, O–H...O 176(2) град.) и C8–H8...O2ⁱⁱ [*ii*: 1–*x*, –1/2+*y*, 1/2–*z*] (H...O 2,55 Å, C–H...O 155 град.).

Таблица 1
Длина связей в Е в соединении 3

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
O(1)–C(1)	1,2093(19)	C(3)–C(8)	1,562(2)
O(2)–C(2)	1,2176(18)	C(4)–C(5)	1,567(2)
O(3)–N(1)	1,3806(17)	C(5)–C(6)	1,503
N(1)–C(1)	1,387(2)	C(5)–C(9)	1,529(2)
N(1)–C(2)	1,374(2)	C(6)–C(7)	1,319(3)
C(1)–C(4)	1,496(2)	C(7)–C(8)	1,513(2)
C(2)–C(3)	1,493(2)	C(8)–C(9)	1,533(2)
C(3)–C(4)	1,537(2)		

Таблица 2
Валентные углы (град.) в соединении 3

Угол	Градус	Угол	Градус
O(3)–N(1)–C(1)	121,94(13)	C(1)–C(4)–C(3)	105,80(13)
C(2)–N(1)–O(3)	122,18(14)	C(1)–C(4)–C(5)	114,38(13)
C(2)–N(1)–C(1)	115,25(14)	C(3)–C(4)–C(5)	102,81(13)
O(1)–C(1)–N(1)	123,76(16)	C(6)–C(5)–C(4)	106,25(14)
O(1)–C(1)–C(4)	129,79(16)	C(6)–C(5)–C(9)	100,39(15)
N(1)–C(1)–C(4)	106,45(13)	C(9)–C(5)–C(4)	99,40(13)
O(2)–C(2)–N(1)	123,16(16)	C(7)–C(6)–C(5)	107,95(15)
O(2)–C(2)–C(3)	129,36(15)	C(6)–C(7)–C(8)	107,78(16)
N(1)–C(2)–C(3)	107,47(13)	C(7)–C(8)–C(3)	106,31(13)
C(2)–C(3)–C(4)	105,02(13)	C(7)–C(8)–C(9)	100,10(15)
C(2)–C(3)–C(8)	114,39(13)	C(9)–C(8)–C(3)	98,99(13)
C(4)–C(3)–C(8)	103,30(12)	C(5)–C(9)–C(8)	94,25(13)

N-Гидроксиимид бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты III, подобно *N*-гидроксифтальмиду [6], может иметь важное промышленное значение в качестве сокатализатора окисления алкановых компонентов нефти до спиртов, кетонов и кислот кислородом воздуха при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре «Varian VXR-300» (300 МГц, внутренний стандарт – Me₄Si, химические сдвиги в δ-шкале (м.д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FАВ режиме. РСА выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3».

N-Гидроксиимид бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты (III). Раствор 0,64 г (27,83 г-атом) Na в 6 мл MeOH добавляли к раствору 1,94 г (27,91 ммоль) H₂NOH·HCl в 5 мл MeOH, отфильтровывали

выпавший осадок NaCl, промывали 5 мл MeOH. К раствору 3,69 г (22,48 ммоль) свежеисублимированного в вакууме (3 Торр, 160°C) эндикового ангидрида в 9 мл MeOH при –6°C добавляли полученный раствор H₂NOH в MeOH. Выдерживали реакционную смесь при 17–19°C 80 ч, удаляли MeOH в вакууме, к остатку добавляли 10 мл воды и 0,9 мл 31%-й HCl. Экстрагировали реакционную смесь 4 порциями EtOAc по 15 мл. Объединенный EtOAc-экстракт сушили MgSO₄, затем упаривали EtOAc в вакууме 25 Торр. Остаток выдерживали при 3 Торр. Получено 2,51 г (62,3%) *N*-гидроксиимида бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо,эндо-2,3-дикарбоновой кислоты III, бесцветные кристаллы, T_{пл.} 160–161°C, после перекристаллизации из CH₂Cl₂ T_{пл.} 163–164°C (ср. с T_{пл.} 160°C [1]).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO): 1,496 д (1H, CH₂, ²J=8,4 Гц); 1,585 д (1H, CH₂, ²J=8,4 Гц); 3,252 с (2H, C(3)H, C(6)H); 3,265 с (2H, C(1)H, C(2)H); 6,063 с (2H, CH=CH); 10,557 с (1H, NOH). Масс-спектр (FAB) *m/z* (I_{отн.}(%)): 180 [M+H]⁺ (100).

Кристаллы III из CH₂Cl₂ (C₉H₉NO₃, M_r=179,17) при 298 К моноклинные, a=11,8895(14) Å, b=7,8307(6) Å, c=9,4761(10) Å, β=109,039(12)°, V=833,99(15) Å³, пространственная группа P2₁/c, Z=4, d_{выч}=1,427 г/см³, μ(MoK_α)=0,108 мм⁻¹, F(000)=376. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 9423 отражений (2042 независимых, R_{int}=0,036) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK_α, графитовый монохроматор, CCD детектор «Sapphire3», ω-сканирование, 2θ_{макс}=58,89°). Структура расшифрована методом сопряженного пространства программой SHELXD [7] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов программой SHELXL [7]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Атомы водорода при атомах углерода уточнены по модели наездника с U_{изо}=1,2U_{экр} несущего атома. Положение и изотропный тепловой параметр атомов водорода гидроксигруппы уточнены независимо. Окончательные факторы расходимости wR₂=0,127 по всем независимым отражениям, R₁=0,047 по 1334 отражениям с I>2σ(I).

Работа выполнена в рамках государственной темы «Синтез и свойства аномальных амидов и их производных», номер государственной регистрации № 0112U001242.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis of 1,4-dioxo-5,8-endomethylene-3,8,9,10-tetrahydrobenz-2,3-oxazine from 3,6-endomethylene-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride / Slavinskaya V.A., Sile Dzh.,

Korchagova E. Kh. et al. // Chem. Heterocycl. Comp. – 1995. – Vol.31. – № 3. – P.366.

2. Stolberg M.A., Mosher W.A., Wagner-Jauregg T. Synthesis of a Series of Vicinally Substituted Hydroxamic Acids // Am. Chem. J. – 1957. – Vol. 79. – № 10. – P.2615-2617.

3. Кравченко С.В. N-Хлор-N-бензоилоксибензамид // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія Хімія. – 2013. – Вип. 19. – С.57–61.

4. Synthesis and crystal structure of new imidazolidine-2,4-dione and imidazolidin-2-one derivatives / Shtamburg V.G., Anishchenko A.A., Shtamburg V.V. et al. // Mendeleev Commun. – 2008. – Vol.18. – P.102-104.

5. Burgi H.B., Dunitz J.D. Structure correlation // VCH. Weinheim. – 1994. – Vol.2. – P.741-784.

6. Recupero F., Punta C. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide // Chem. Rev. – 2007. – Vol.107. – P.3800-3842.

7. Sheldrick G.M. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – Vol.64. – P.112-122.

Поступила в редакцію 24.06.2014

STRUCTURE OF N-HYDROXYIMIDE OF BICYCLO[2.2.1]HEPT-5-EN-ENDO, ENDO-2,3-DICARBOXYLIC ACID

S.V. Kravchenko

Dnepropetrovsk State Agrarian-Economic University, Dnepropetrovsk, Ukraine

Some researchers have reported that anhydride of bicycle [2.2.1] hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid reacted with mixture of hydroxylamine hydrochloride and sodium methylate yielding 1,4-dioxo-5,8-endomethylene-3,8,9,10-tetrahydrobenz-2,3-oxazine. We think that this is not true. As we have found, anhydride of bicycle [2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid reacted with hydroxylamine in the methanol solution yielding only N-hydroxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid. The melting point of recrystallized N-hydroxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid is 163–164°C. It is close to the earlier reported value of 1,4-dioxo-5,8-endomethylene-3,8,9,10-tetrahydrobenz-2,3-oxazine which is 160°C. The structure of N-hydroxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid has been established by means of NMR ¹H spectroscopy, mass-spectrometry and finally by XRD study. According to the XRD data, the pyrrolidine ring in N-hydroxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid has the trans orientation to the endo methylene bridge of the norbornane – the C9–C8–C3–C2 torsion angle is equal 151.04(13) degree. The length of the N–O bond is 1.3806(17) Å. The nitrogen atom has planar configuration – the sum of its bond angles is 359.37 degrees.

droxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid. The melting point of recrystallized N-hydroxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid is 163–164°C. It is close to the earlier reported value of 1,4-dioxo-5,8-endomethylene-3,8,9,10-tetrahydrobenz-2,3-oxazine which is 160°C. The structure of N-hydroxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid has been established by means of NMR ¹H spectroscopy, mass-spectrometry and finally by XRD study. According to the XRD data, the pyrrolidine ring in N-hydroxyimide of bicycle[2.2.1]hept-5-en-endo, endo-2,3-dicarboxylic acid has the trans orientation to the endo methylene bridge of the norbornane – the C9–C8–C3–C2 torsion angle is equal 151.04(13) degree. The length of the N–O bond is 1.3806(17) Å. The nitrogen atom has planar configuration – the sum of its bond angles is 359.37 degrees.

Keywords: N-hydroxyimides; anhydride structure; synthesis.

REFERENCES

1. Slavinskaya V.A., Sile Dzh., Korchagova E.Kh., Katkevich M., Lukevits E. Synthesis of 1,4-dioxo-5,8-endomethylene-3,8,9,10-tetrahydrobenz-2,3-oxazine from 3,6-endomethylene-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1995, vol. 31, no 3, pp. 366.

2. Stolberg M.A., Mosher W.A., Wagner-Jauregg T. Synthesis of a Series of Vicinally Substituted Hydroxamic Acids. *Am. Chem. J.*, 1957, vol. 79, no. 10, pp. 2615-2617.

3. Kravchenko S.V. N-Chloro-N-benzoiloxybenzamid [N-Chloro-N-benzoyloxybenzamide]. *Visnyk Dnepropetrovsk University (Khimiya)*, 2013, no. 21, p. 57-61. (in Russian)

4. Shtamburg V.G., Anishchenko A.A., Shtamburg V.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Mazepa A.V., Rakipov I.M., Kostyanovsky R.G. Synthesis and crystal structure of new imidazolidine-2,4-dione and imidazolidin-2-one derivatives. *Mendeleev Commun.*, 2008, vol. 18, pp. 102-104.

5. Burgi H.B., Dunitz J.D., *Structure correlation*. VCH, Weinheim., 1994, vol. 2, pp. 741-784.

6. Recupero F., Punta C. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide. *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, pp. 3800-3842.

7. Sheldrick G.M. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. *Acta Cryst. Sect. A.*, 2008, vol. 64, pp. 112-122.