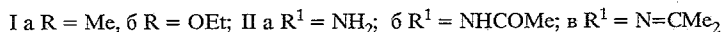
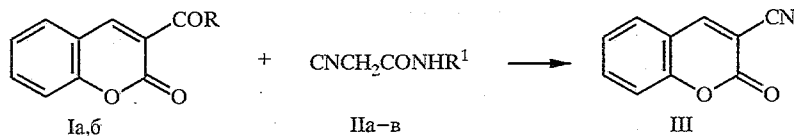


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НЕОБЫЧНОЕ «ЗАМЕЩЕНИЕ»
КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИЙ НА ЦИАНОГРУППУ
В ПОЛОЖЕНИИ 3 КУМАРИНА

Взаимодействие кумаринов, замещенных по положению 3 электроноакцепторными группами (CN, CO₂Et, COMe, C₆H₅ и др.), с соединениями, содержащими активные метиленовые группировки, в частности с такими, как цианацетамид и этилцианацетат, в условиях реакции Михаэля приводит к образованию 4-замещенных производных 3,4-дигидрокумарина [1]. В результате дальнейших превращений этих соединений образуются трициклические системы, содержащие α -пироновый цикл [2], или замещенные β -(*o*-оксифенил)пропионовые кислоты [3].

Нами обнаружено, что взаимодействие 3-ацетил(3-этоксикарбонил)кумаринов Ia—б с цианацетилгидразином, его N-ацетил- и N-изопропилиденпроизводными IIa—в в условиях реакции Михаэля приводит к неожиданным результатам. Продуктом указанного взаимодействия оказался 3-цианкумарин (III). Его выход, в зависимости от строения исходных соединений, составил 32...63%.



Исходные соединения, выход 3-цианкумарина в %: Ia, IIa, 38; Ia, IIб, 55; Ia, IIв, 44; Ib, IIa, 32; Ib, IIб, 63; Ib, IIa, 43.

Полученный 3-цианкумарин по температуре плавления и спектральным характеристикам соответствовал данным, указанным для этого соединения в литературе [4, 5]. В его ИК спектре наблюдались полосы поглощения при 2225 и 1740 см⁻¹ соответственно.

Процесс превращения соединений Ia, б в 3-цианкумарин осуществляли при взаимодействии эквимольных количеств исходных соединений в этаноле, в присутствии каталитических количеств пиперидина, при температуре 18...20 °C в течение 40...60 мин.

Очевидно, наблюдаемое превращение является результатом ряда последовательных реакций, включающих образование 4-замещенных 3,4-дигидрокумаринов с последующим раскрытием и рециклизацией α -пиронового кольца, сопровождающейся выделением молекулы гидразина или его производного и отрывом молекулы ацетоуксусного или малонового эфира, что и приводит к образованию 3-цианкумарина. Действительно, в масс-спектрах продуктов реакции содержатся пики ионов с *m/z*, отвечающими молекулярным массам продуктов взаимодействия гидразина как с исходными кумаринами, так и соответственно с ацетоуксусным или малоновым эфиром.

Применение кумаринов Ia,б в качестве исходных для получения 3-цианкумарина может рассматриваться как альтернативный путь синтеза этого соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nageswara V. D., Sehadri T. R.* // Proc. Indian Acad. Sci. — 1942. — Vol. 16A. — P. 29; C. A. — 1943. — Vol. 37. — 880.
2. *Hassan M. A., Le Borai M., Clewi A. M.* // Indian J. Chem. — 1981. — Vol. 20B. — P. 815.
3. *Sammour A., Abdalla M., Elkady M.* // Acta chim. hung. — 1974. — Vol. 82. — P. 369.
4. *Baker W., Homes C. S.* // J. Chem. Soc. — 1953. — N 1. — P. 119.
5. *Saint-Ruf G., Asish De, Brunskill J. S., Jeffrey H.* // J. Heterocycl. Chem. — 1980. — Vol. 17. — P. 81.

М. П. Немерюк, В. Д. Димитрова, А. Л. Седов, В. Ф. Травень

Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева,
Москва 125190

Поступило в редакцию 18.06.97

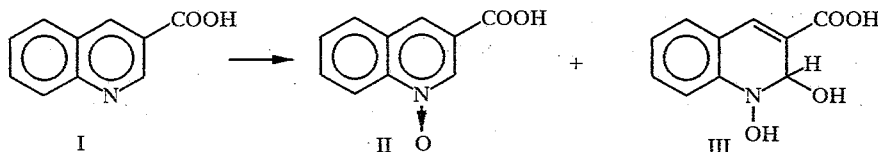
ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ БАКТЕРИЯМИ *RHODOCOCCLUS OPACUS*

Биотрансформация и биodeградация хинолинкарбоновых кислот очень важна ввиду возможности их использования как полупродуктов для синтеза лекарственных препаратов [1, 2], а также как промежуточных соединений на пути деградации токсичных, трудноразлагаемых веществ [3].

Мы исследовали трансформацию хинолин-3-карбоновой кислоты (I) бактериями *Rhodococcus opacus*.

Ранее было показано, что при трансформации этой культурой никотиновая кислота подвергается окислительному декарбоксилированию с образованием 3-гидроксипиридина, который далее окисляется до 2,3-дигидроксипиридина [4].

В отличие от никотиновой кислоты трансформация хинолин-3-карбоновой кислоты не приводила к декарбоксилированию и в культуральной жидкости были идентифицированы лишь N-оксид II и продукт его гидратации III:



причем на выход продуктов реакции оказывало заметное влияние наличие в трансформационной среде глюкозы. Если без глюкозы трансформации в течение 48 ч подвергалась лишь часть субстрата (около 65%), то в присутствии глюкозы трансформировался весь субстрат. Видимо, это связано с тем, что присутствие сахаров стимулирует процесс гидроксильирования, так как окисление глюкозы генерируют восстановленные пиридиннуклеотиды, необходимые для функционирования оксигеназы, гидроксильирующей трансформируемый субстрат [2].