

очистке диамидофосфонита II проводят при температуре не выше 20 °С.) Растворитель упаривают, добавляют 50 мл бензола, осадок отделяют, фильтрат упаривают досуха. Остаток заливают пентаном, раствор отделяют от масла и упаривают. В остатке — диамидофосфонит II. Соединение IV получают перегонкой диамидофосфонита II в вакууме.

Соединение V. К раствору дибромфосфина I при охлаждении до 0 °С добавляют 0,5 моль диизопропиламина. Первоначально в спектрах ЯМР ^{31}P появляется сигнал 65,1 м. д., который мы относим к бромамидофосфонату III. При перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч он полностью переходит в сигнал $\delta_{\text{P}} = 35,7$ м. д. Растворитель упаривают. Остаток заливают 50 мл бензола, раствор профильтровывают, растворитель отгоняют. Вещество очищают перегонкой в вакууме.

(N,N-Диметил-N'-n-толилформамидино)тетраметилдиамидофосфонит (II, $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{P}$). Спектр ЯМР ^{31}P (бензол) 97,0. Спектр ПМР (C_6D_6): 2,19 (3H, с, 4-Me); 2,48 (12H, д, $^3J_{\text{PH}} = 8,7$ Гц, P(NMe₂)₂); 2,73 (6H, с, NMe₂); 6,82 (2H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, орто-H); 6,99 (2H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, мета-H).

2,3-Бис(диметиламино)-5-метил-1,3-бензазафосфол (IV, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}$). Выход 36%. $T_{\text{кип}} 123...125$ °С/0,03 мм рт. ст. $T_{\text{пл}} 101...102$ °С. Спектр ЯМР ^{31}P (бензол) 60,1. Спектр ПМР (C_6D_6): 2,15 (3H, с, 5-Me); 2,35 (6H, д, $^3J_{\text{PH}} = 9,3$ Гц, 3-NMe₂); 2,69 (3H, с, 2-NMe); 2,95 (3H, с, 2-NMe); 7,02 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 7-H); 7,34 (1H, уш. с, 4-H); 7,55 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 6-H). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6): 20,97 (д, $^4J_{\text{PC}} = 1,1$ Гц, 5-Me); 37,4 (с, 2-NMe); 40,4 (с, 2-NMe); 41,67 (д, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Гц, 3-NMe); 119,57 (с, 7-C); 129,28 (д, $^1J_{\text{PC}} = 7,9$ Гц, 3a-C); 129,80 (д, $^2J_{\text{PC}} = 24,0$ Гц, 4-C); 130,41 (д, $^3J_{\text{CE}} = 6,6$ Гц, 5-C); 131,98 (с, 6-C); 157,30 (д, $^2J_{\text{PC}} = 8,9$ Гц, 7a-C); 175,52 (д, $^1J_{\text{PC}} = 21,5$ Гц, 2-C).

3-Диизопропиламино-2-диметиламино-5-метил-1,3-бензазафосфол (V, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}$). Выход 25%. $T_{\text{кип}} 145...150$ °С/0,02 мм рт. ст. $T_{\text{пл}} 122...124$ °С. Спектр ЯМР ^{31}P (бензол) 35,77 с, 35,63 с (1 : 1). Спектр ПМР (C_6D_6): 0,66, 0,72, 1,19, 1,32 (4 × 3H, д, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Гц, 3-N(CHMe₂)₂); 2,19 (3H, с, 5-Me); 2,97 (8H, м, 2-NMe₂, 3-N(CHMe₂)₂); 7,02 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 7-H); 7,38 (1H, уш. с, 4-H); 7,59 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 6-H).

Данные элементного анализа соединений IV, V соответствуют вычисленным.

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C снимали на приборе Varian VXR-300 (300, 121 и 75 МГц соответственно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidpeter A., Karaghiosoff K. // Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry / Ed. M. Regitz, O. J. Scherer. — Stuttgart; N. Y.: Georg Thieme Verlag; N. Y.: Thieme Medical Publishers, Inc., 1990. — P. 258.
2. Walborsky H. M., Ronman P. // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43. — P. 731; Heinicke J. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 364. — С. 17.
3. Issleib K., Vollmer R. // Z. anorg. allg. Chem. — 1981. — Bd 481. — S. 22.
4. Толмачев А. А., Меркулов А. С., Ошовский Г. В., Роженко О. Б. // ЖОХ. — 1996. — Т. 66. — С. 1930.

А. А. Толмачев, А. С. Меркулов, Г. В. Ошовский

Институт органической химии НАН
Украины, Киев 252056

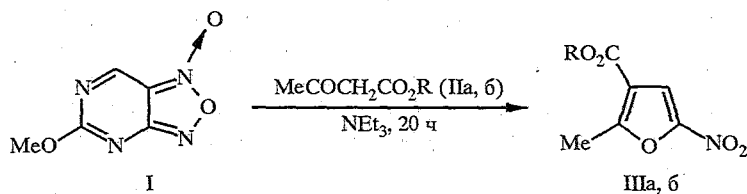
Поступило в редакцию 08.04.97

ЖХС. — 1997. — № 7. — С. 1000

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-МЕТОКСИФУРОКСАНО[4,5-d]ПИРИМИДИНА В ПРОИЗВОДНЫЕ 5-НИТРОФУРАНА

Известно, что фуросанопиримидины под действием карбанионов превращаются в ди-N-оксиды птеридина (Бейрутская реакция) [1, 2]. Пиримидиновый цикл при этом остается без изменений. Нами впервые установлено, что при взаимодействии 5-метоксифуросано[3,4-d]пирими-

дина (I) с метил-(IIa) или этилацетоацетатом (IIб) в хлористом метиле в присутствии пятикратного избытка триэтиламина образуются эфиры 2-метил-5-нитро-3-фуранкарбоновой кислоты IIIa,б соответственно.



II, III a R = Me, б R = Et

Механизм и границы применения этой реакции требуют дальнейшего изучения.

Спектры ЯМР снимали в CDCl_3 , ИК спектры — в таблетках KBr, УФ спектры — в этаноле.

Метилловый эфир 2-метил-5-нитро-3-фуранкарбоновой кислоты (IIIa). Выход 52%. $T_{\text{пл}} 56...57^\circ\text{C}$ (гексан). ИК спектр (KBr): 1730 (CO сл. эфир), 1510, 1360 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр (в этаноле), λ_{max} (lg ϵ): 307 нм (4,01). Спектр ПМР (CDCl_3): 2,74 (3H, с, OCH_3); 3,90 (3H, с, OCH_3); 7,54 м. д. (1H, с, 4-H). Найдено, %: C 45,6; H 3,8; N 7,6. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 45,4; H 3,8; N 7,6.

Этиловый эфир 2-метил-5-нитро-3-фуранкарбоновой кислоты (IIIб). Выход 59%. $T_{\text{пл}} 52...54^\circ\text{C}$ (гексан). Лиг. $T_{\text{пл}} 52,5^\circ\text{C}$ [3]. ИК спектр (KBr): 1730 (CO сл. эфир), 1535, 1355 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр (в этаноле), λ_{max} (lg ϵ): 307 нм (4,01). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,39 (3H, т, OCH_2CH_3); 2,73 (3H, с, CH_3); 4,35 (2H, кв, OCH_2); 7,55 м. д. (1H, с, 4-H). Спектр ЯМР ^{13}C : 14,11 (OCH_2CH_3); 14,19 (CH_3); 61,26 (CH_2); 111,83 ($\text{C}_{(4)}$); 116,96 ($\text{C}_{(3)}$); 150,06 ($\text{C}_{(5)}$); 161,28 ($\text{C}=\text{O}$); 161,61 ($\text{C}_{(2)}$). Найдено, %: C 48,4; H 4,5; N 7,0. $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 48,2; H 4,5; N 7,0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. // Химия фуранов (реакции и применение). — М.: Наука, 1983. — С. 312.
2. Binder D., Noe C. R., Prager B. C., Turnovsky F. // *Arzneimitt.-Forsch.* — 1983. — Bd 33. — S. 803.
3. Gilman H., Burtner R. R. // *Iowa St. Coll. J. Sci.* — 1931. — N 5. — P. 189; C. A. — Vol. 26. — 451¹.

Г. Я. Ременников

Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев 253660
ХГС. — 1997. — № 7. — С. 1001

Поступило в редакцию 02.04.97

СИНТЕЗ МЕЗОИОННЫХ 3-АРИЛ- И 3-ГЕТАРИЛ-1,2,3,4-ОКСАТРИАЗОЛОНОВ-5

Мезоионные 3-R-1,2,3,4-оксатриазолоны-5 (3-R-1,2,3,4-оксатриазолий-олаты-5, 3-R-азасидноны) представляют значительный интерес благодаря их антигипертензивной активности [1]. Однако существующий набор 3-арилазасиднонов (I) довольно ограничен. Так, до сих пор не известны 3-гетарилазасидноны. Нами найден метод синтеза I, заключающийся во взаимодействии N-арилгидразонов бромнитроформальдегида (II) с нитратами щелочных металлов или аммония в ДМФА или ацетонитриле (при -20°C в течение нескольких часов). В работе [2] сообщалось, что при