

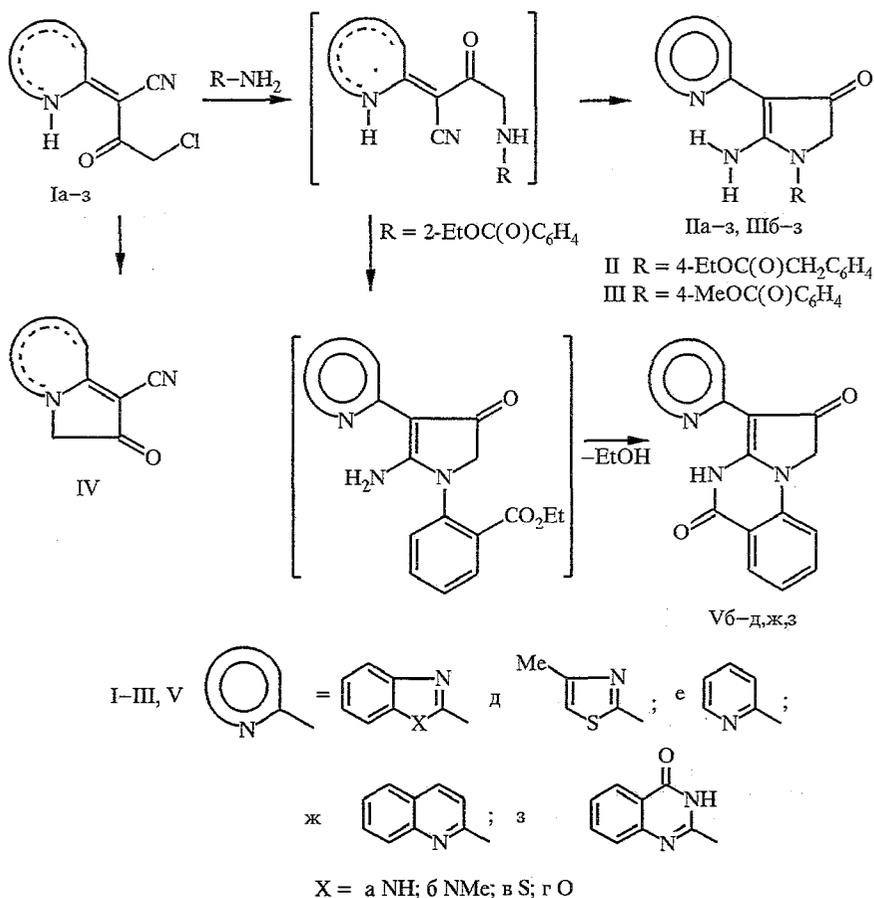
Е. В. Реснянская, Т. В. Шокол, Ю. М. Воловенко,
А. В. Твердохлебов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
2-(2-АЗАГЕТАРИЛ)-3-ОКСО-4-ХЛОРБУТАННИТРИЛОВ
С ЭФИРАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Изучено взаимодействие 2-(2-азагетарил)-3-оксо-4-хлорбутаннитрилов с эфирами ароматических кислот. Получен ряд 1Н,4Н-3-(2-азагетарил)пирроло[1,2-а]-хиназолин-2,5-дионов и 1-арил-2-амино-3-(2-азагетарил)-4-(5Н)-оксопирролов. Исследовано взаимодействие последних с гидразином и уксусным ангидридом.

Ранее было изучено взаимодействие 2-(2-азагетарил)-3-оксо-4-хлорбутаннитрилов Ia—в, д, з [1—3] с первичными алифатическими аминами [4, 5]. Показано [5], что оно может протекать по двум направлениям: алкилирование амина с последующим присоединением вторичной аминогруппы к нитрильной с образованием 1-алкил-2-амино-3-(2-азагетарил)-4(5Н)-оксопирролов II, III (R = алкил) или внутримолекулярное алкилирование с получением пирроло[1,2-а]азагетероциклов IV.

Менее изучено взаимодействие соединений I с ароматическими аминами [6]. Большинство описанных в литературе 1-арилпроизводных аминоксопирролов II, III (R = арил) были получены альтернативным методом —



ацилированием (гет)арилацетонитрилов эфирами N-арил- α -аминокислот [7—11]. Однако такой путь не позволяет получать аминоксопирролы II, III с функционально замещенной 1-арильной группой. В данной работе изучено взаимодействие соединений Ia—з с эфирами ароматических аминокислот, а также исследованы некоторые свойства полученных аминоксопирролов II, III.

Взаимодействие галогеннитрилов Ia—з с этиловым эфиром 4-аминофенилуксусной кислоты гладко протекает в *n*-бутаноле в присутствии эквивалентного количества N,N-диметиланилина. В результате с выходами 60...85% образуются 1-[4-(этоксикарбонилметил)фенил]-2-амино-3-(2-азагетарил)-4-оксопирролы IIa—з. В тех же условиях реакция соединений Ib—з с метиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты протекает аналогично и ведет к 1-(4-метоксикарбонилфенил)-2-амино-3-(2-азагетарил)-2(5H)-оксопирролам IIIb—з. Использование оснований, более сильных, чем N,N-диметиланилин, способствует внутримолекулярному алкилированию и образованию соединений IV.

В спектрах ПМР (ДМСО-D₆) соединений II и III присутствует двухпротонный синглет метиленовой группы пиррольного цикла в области 4,2...4,4 м. д. Сигналы протонов первичной аминогруппы наблюдаются в области 8,0...10,5 м. д. в виде двух однопротонных синглетов (вследствие их неэквивалентности) или широкого двухпротонного сигнала (из-за быстрого обмена). Интересно, что в спектрах ПМР 3-(2-пиридил)производных IIe, IIe химические сдвиги 3'- и 5'-протонов пиридинского заместителя различаются на 1,5 м. д. Так, сигнал 5'-H наблюдается в области 6,98 м. д. (д. д., $J = 8$, $J = 6$ Гц), тогда как сигнал 3'-H находится при 8,50 м. д. (д. д., $J = 8$ Гц). Последний резонирует даже в более слабом поле, чем 6'-H (8,35 м. д., д, $J = 6$ Гц). Столь большое значение химического сдвига для 3'-H объясняется дезэкранирующим воздействием карбонильной группы пиррольного цикла, что указывает на копланарность пиррольного и пиридинового циклов в соединениях IIe, IIe. Аналогичный эффект отмечен для 3'-H в хинолилпроизводных IIж, IIж. Сигналы остальных протонов аминоксопирролов II и III наблюдаются в характерных для них областях.

В ИК спектрах аминопроизводных IIa—з, IIIb—з присутствуют две сильные полосы поглощения валентных колебаний первичной аминогруппы в области 3340...3300 и 3150...3100 см⁻¹, а также сильная полоса поглощения валентных колебаний сложноэфирной группы CO в области 1735...1710 см⁻¹. Валентные колебания карбонильной группы пиррольного цикла в ИК спектрах соединений IIa—з, IIIb—з не наблюдаются, что согласуется с известными данными [3, 4, 12].

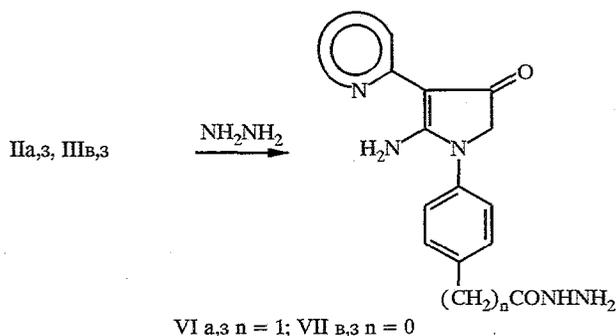
Иначе протекает взаимодействие галогеннитрилов Ia—з с этиловым эфиром антраниловой кислоты. В этом случае реакция не останавливается на стадии образования аминоксопиррола, а сопровождается внутримолекулярным ацилированием первичной аминогруппы сложноэфирной, в результате чего образуются 1H,4H-3-(2-азагетарил)пирроло[1,2-*a*]хиназолин-2,5-дионы Va—з. Получение бензимидазол- и пиридилпроизводных Va,e таким методом описано ранее [6]. Нам удалось расширить спектр 2-(2-азагетарил)-3-оксо-4-хлорбутаннитрилов I, вводимых в реакцию, и получить новые производные этого ряда Vб—д,ж,з.

В спектрах ПМР соединений Vб—д,ж,з, измеренных в ДМСО-D₆, наблюдается двухпротонный синглет группы CH₂ в области 4,5...4,7 м. д. Если спектры ПМР этих соединений измерять в CF₃COOD, то сигнал метиленовой группы медленно уменьшается (полностью исчезает за 1...2 ч), что свидетельствует о дейтерировании соединений Vб—д,ж,з по положению 1, которое, очевидно, протекает через енольную форму.

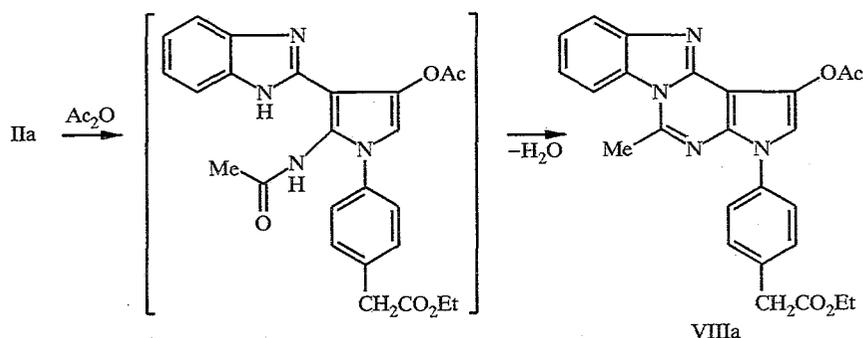
В ИК спектрах пирроло[1,2-*a*]хиназолинов VIб—д,ж,з присутствует две сильные полосы валентных колебаний карбонильных групп в области

1720...1700 (2-CO) и 1670...1650 cm^{-1} (5-CO). Валентные колебания связи NH наблюдаются в виде слабых полос в области 3400...3200 cm^{-1} .

Мы изучили взаимодействие сложных эфиров IIa,з, IIIв,з с гидразингидратом. Реакция с избытком гидразингидрата протекает селективно по сложноэфирной группе, не затрагивая карбонильную группу в пиррольном цикле, с образованием гидразидов VIa,з и VIIв,з. В их спектрах ПМР, измеренных в ДМСО- D_6 , отсутствуют сигналы алкоксильных групп и наблюдается усредненный сигнал протонов гидразиновой фрагмента в виде широкого трехпротонного синглета в области 4,2...5,0 м. д. Поглощение остальных протонов характерно для тех же областей, что и в исходных эфирах IIa,з, IIIв,з. В ИК спектрах гидразидов VIa,з, VIIв,з наблюдается сильное поглощение в области 3400...3100 cm^{-1} , обусловленное валентными колебаниями связей NH.



Реакция соединения IIa с уксусным ангидридом не останавливается на стадии образования диацетильного производного, а сопровождается циклизацией, которая приводит к 1-ацетокси-5-метил-3-[4-(этоксикарбонилметил)фенил]пирроло[3',2':5,6]пиримидазо[3,4-a]бензимидазолу (VIIIa), что согласуется с известными данными [12].



В спектре ПМР соединения VIIIa, измеренном в ДМСО- D_6 , отсутствуют сигналы подвижных протонов и двухпротонный синглет метиленовой группы пиррольного цикла. Два трехпротонных сигнала метильных групп наблюдаются при 2,45 (ОСОСН₃) и 3,14 м. д. (5-СН₃), однопротонный синглет 2-Н — при 7,70 м. д. Следует отметить слабopольный сдвиг на 0,7 м. д. протона при С₍₇₎ относительно его положения в соединении IIa (с 7,56 до 8,21 м. д.) как внутреннего протона ангулярной гетероциклической системы.

В ИК спектре соединения VIIIa отсутствует заметное поглощение в области выше 3050 cm^{-1} . Наблюдаются две полосы валентных колебаний С=О сложноэфирных групп (1750 и 1730 cm^{-1}).

Характеристики соединений
 Iг, IIа—з, IIб—з, Vб—д,ж,з, VIа,з, VIIв,з, VIIIа

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Тпл, °С	Растворитель для перекристаллизации	Выход, %
		N	S			
Iг*	C ₁₁ H ₇ ClN ₂ O ₂	<u>11,89</u> 11,94		242	MeCN	75
IIа	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₃	<u>15,15</u> 14,89		217	MeCN	81
IIб	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₃	<u>14,30</u> 14,35		205	MeCN	74
IIв	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₃ S	<u>10,85</u> 10,68	<u>8,34</u> 8,14	209	MeCN	72
IIг	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₄	<u>11,01</u> 11,14		215	MeCN	79
IIд	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃ S	<u>11,97</u> 11,76	<u>9,20</u> 8,96	170	MeCN	84
IIе	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₃	<u>12,56</u> 12,46		159	MeCN	58
IIж	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₃	<u>10,89</u> 10,85		198	MeCN	56
IIз	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₄	<u>14,09</u> 13,86		225	MeCN	80
IIIб	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₃	<u>15,23</u> 15,47		>300	n-Бутанол	75
IIIв	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₃ S	<u>11,77</u> 11,51	<u>8,73</u> 8,77	279	n-Бутанол	66
IIIг	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₄	<u>12,13</u> 12,03		>300	DMFA	54
IIIд	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₃ S	<u>12,96</u> 12,76	<u>9,91</u> 9,73	288	n-Бутанол	67
IIIе	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₃	<u>13,76</u> 13,59		276	Диоксан	60
IIIж	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₃	<u>11,78</u> 11,70		>300	n-Бутанол	52
IIIз	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄	<u>14,97</u> 14,89		287	DMFA	73
Vб	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₂	<u>17,13</u> 16,97		>300	DMFA	65
Vв	C ₁₈ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	<u>12,80</u> 12,61	<u>9,80</u> 9,61	>300	DMFA	50
Vг	C ₁₈ H ₁₁ N ₃ O ₃	<u>13,14</u> 13,25		>300	DMFA	76
Vд	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	<u>14,02</u> 14,14	<u>10,93</u> 10,77	>300	DMFA	82
Vж	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₂	<u>12,97</u> 12,84		>300	DMFA	55
Vз	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₃	<u>16,10</u> 16,28		>300	DMFA	83
VIа	C ₁₉ H ₁₈ N ₆ O ₂	<u>23,01</u> 23,20		265	DMFA	87
VIз	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O ₃	<u>21,80</u> 21,54		270	DMFA	70
VIIв	C ₁₈ H ₁₅ N ₅ O ₂ S	<u>19,31</u> 19,18	<u>8,91</u> 8,77	306	DMFA	85
VIIз	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ O ₃	<u>22,51</u> 22,34		>300	DMFA	90
VIIIа	C ₂₅ H ₂₂ N ₄ O ₄	<u>12,49</u> 12,67		220	Ac ₂ O	65

* Вычислено, %: Cl 15,14. Найдено, %: Cl 15,40.

Спектральные характеристики соединений
 Iг, IIа—з, IIIб—з, Vб—д,ж,з, VIа,з, VIIIв,з, VIIIа

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР (DMSO-D ₆), δ , м. д.
1	2	3
Iг	3210(NH), 2200(CN)	4,50 (2H, с, CH ₂); 7,4...7,8 (4H, м, аром.)
IIа	3300, 3100 (NH ₂), 1735 (CO)	1,22 (3H, т, $J = 13$ Гц, CH ₃); 3,72 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,10 (2H, к, $J = 13$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,34 (2H, с, CH ₂ в цикле); 7,07 (2H, м, бензимидазола); 7,43...7,51 (6H, м, бензимидазола и H _{аром} R); 8,50 (2H, с, NH ₂)
IIIб	3300, 3100 (NH ₂), 1730 (CO)	1,24 (3H, т, $J = 13$ Гц, CH ₃); 3,75 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,01 (3H, с, CH ₃ —N); 4,12 (2H, к, $J = 13$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,31 (2H, с, CH ₂ в цикле); 7,16...7,60 (4H, м, бензимидазола); 7,45 (4H, с, H _{аром} R); 8,4 (2H, с, NH ₂)
IIIв	3320, 3100 (NH ₂), 1720 (CO)	1,21 (3H, т, $J = 13$ Гц, CH ₃); 3,73 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,09 (2H, к, $J = 13$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,34 (2H, с, CH ₂ в цикле); 7,15...7,40 (2H, м, бензотиазола); 7,45 (4H, с, H _{аром} R); 7,80...7,95 (2H, м, бензотиазола); 8,34 (1H, с, NH); 8,79 (1H, с, NH...N)
IIIг	3350, 3150 (NH ₂), 1780 (CO)	1,21 (3H, т, $J = 13$ Гц, CH ₃); 3,73 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,11 (2H, к, $J = 13$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,27 (2H, с, CH ₂ в цикле); 7,2...7,9 (8H, м, аром.); 8,29 (2H, с, NH ₂)
IIIд	3320, 3150 (NH ₂) 1725 (CO)	1,21 (3H, т, $J = 12$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 2,32 (3H, с, CH ₃); 3,70 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,10 (2H, к, $J = 12$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,24 (2H, с, CH ₂ в цикле); 6,82 (1H, с, 5'-H тиазола); 7,40 (4H, с, H _{аром} R); 8,31 (2H, с, NH ₂)
IIIе	3300, 3100 (NH ₂), 1730 (CO)	1,21 (3H, т, $J = 13$ Гц, CH ₃); 3,70 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,08 (2H, к, $J = 13$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,16 (2H, с, CH ₂ в цикле); 6,98 (1H, д, д, $J = 6$, $J = 8$ Гц, 5'-H); 7,39 (4H, с, H _{аром} R); 7,80 (1H, т, $J = 8$ Гц, 4'-H); 8,35 (1H, д, $J = 6$ Гц, 6'-H); 8,50 (1H, д, $J = 8$ Гц, 3'-H); 8,30 (2H, с, NH ₂)
IIIж	3320, 3100 (NH ₂), 1725 (CO)	1,21 (3H, т, $J = 12$ Гц, CH ₃); 3,72 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,10 (2H, к, $J = 12$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,24 (2H, с, CH ₂ в цикле); 7,40 (4H, с, H _{аром} R); 7,5...8,0 (4H, м, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H); 8,13 (1H, д, $J = 10$ Гц, 4'-H); 8,70 (1H, д, $J = 10$ Гц, 3'-H); 10,44 (2H, с, NH ₂)
IIIз	3400, 3130 (NH ₂) 1730, 1670 (CO)	1,21 (3H, т, $J = 13$ Гц, CH ₃); 3,72 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,10 (2H, к, $J = 13$ Гц, CH ₂ —CH ₃); 4,38 (2H, с, CH ₂ в цикле); 7,43 (4H, с, H _{аром} R); 7,2...7,8 (3H, м, 6'-H, 7'-H, 8'-H); 8,10 (1H, д, $J = 8$ Гц, 5'-H); 8,29 (1H, с, NH); 9,10 (1H, с, NH...N); 11,92 (1H, с, NH)
IIIб	3300, 3150 (NH), 1710, 1650 (CO)	3,90 (3H, с, CH ₃); 4,01 (3H, с, CH ₃ —N); 4,36 (2H, с, CH ₂ в цикле); 7,1...7,6 (4H, м, бензимидазола); 7,63 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, 2'- и 6'-H _{аром} R); 8,1 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, 3'- и 5'-H _{аром} R); 8,59 (2H, с, NH ₂)
IIIв	3350, 3160 (NH ₂), 1710 (CO)	3,88 (3H, с, CH ₃); 4,41 (2H, с, CH ₂); 7,2...7,5 (2H, м, бензотиазола); 7,63 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, 2'- и 6'-H _{аром} R); 7,8...8,0 (2H, м, бензотиазола); 8,1 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, 3'- и 5'-H _{аром} R); 8,2 (2H, с, NH ₂)
IIIг	3290, 3100 (NH ₂), 1720 (CO)	3,88 (3H, с, CH ₃); 4,28 (2H, с, CH ₂); 7,2...7,4 (2H, м, бензоксазола); 7,60 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, 2'- и 6'-H _{аром} R); 8,09 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, 3'- и 5'-H _{аром} R); 8,47 (2H, с, NH ₂)
IIIд	3350, 3180 (NH ₂), 1720 (CO)	2,35 (3H, с, CH ₃); 3,88 (3H, с, OCH ₃); 4,32 (2H, с, CH ₂); 6,83 (1H, с, 5'-H тиазола); 7,56 (2H, д, $J = 8$ Гц, 2'- и 6'-H _{аром} R); 8,09 (2H, д, $J = 8$ Гц, 3'- и 5'-H _{аром} R); 8,54 (2H, с, NH ₂)
IIIе	3320, 3100 (NH ₂), 1710 (CO)	3,88 (3H, с, CH ₃); 4,28 (2H, с, CH ₂); 7,00 (1H, т, $J = 6$ Гц, 5'-H пиридина); 7,55 (2H, д, $J = 9$ Гц, 2'- и 6'-H _{аром} R); 7,75 (1H, д, д, $J = 6$, $J = 8$ Гц, 4'-H пиридина); 8,06 (2H, д, $J = 9$ Гц, 3'- и 5'-H _{аром} R); 8,50 (1H, д, $J = 6$ Гц, 6'-H пиридина); 8,60 (1H, д, $J = 6$ Гц, 3'-H пиридина)
IIIж	3310, 3120 (NH ₂), 1710 (CO)	3,88 (3H, с, CH ₃); 4,28 (2H, с, CH ₂); 7,2...7,8 (4H, м, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H хиолина); 7,60 (2H, д, $J = 9$ Гц, 2'- и 6'-H аромR); 8,05 (2H, д, $J = 9$ Гц, 3'- и 5'-H аромR); 8,20 (1H, д, $J = 9$ Гц, 4'-H хиолина); 8,70 (1H, д, $J = 9$ Гц, 3'-H хиолина); 9,40 (2H, с, NH ₂)

1	2	3
IIIз	3370, 3150 (NH), 1715, 1670 (CO)	3,89 (3H, с, CH ₃); 4,45 (2H, с, CH ₂); 7,2...7,8 (3H, м, 6'-H, 7'-H, 8'-H хиначолина); 7,6 (2H, д, J = 9 Гц, 2'-, 6'-H _{аром} R); 8,05 (3H, д, J = 9 Гц, 3'- и 5'-H _{аром} R + д, 5'-H хиначолина); 9,02 (2H, с, NH ₂); 11,8 (1H, с, NH)
Vб	1700 (CO), 1650 (CO)	4,10 (3H, с, CH ₃); 4,57 (2H, с, CH ₂); 7,2...7,8 (7H, м, все аром. протоны, кроме 6-H); 8,07 (1H, д, J = 8,5 Гц, 6-H)
Vв	1720 (CO), 1660 (CO)	4,58 (2H, с, CH ₂); 7,2—8,0 (7H, м, все аром. протоны, кроме 6-H); 8,2 (1H, д, J = 9 Гц, 6-H)
Vг*	1720 (CO), 1670 (CO)	5,15 (~1H, с, CH ₂); 7,6...8,4 (7H, м, все аром. протоны, кроме 6-H); 8,56 (1H, д, J = 8 Гц, 6-H)
Vд*	1720 (CO), 1650 (CO)	2,70 (3H, с, CH ₃); 7,30 (1H, с, 5'-H тиазола); 7,55 (1H, д, J = 9 Гц, 9-H); 7,70 (1H, т, J = 9 Гц, 7-H); 8,10 (1H, т, J = 9 Гц, 8-H); 8,50 (1H, д, J = 9 Гц, 6-H)
Vж	1720 (CO), 1660 (CO)	4,55 (2H, с, CH ₂); 7,2...8,0 (7H, м, 8-, 9- и 10-H + 5'-, 6'-, 7'-, 8'-H хинолина); 8,10 (1H, д, J = 9 Гц, 4'-H хинолина); 8,35 (1H, д, J = 8 Гц, 6-H); 8,60 (1H, д, J = 9 Гц, 3'-H хинолина)
Vз	3400, 3200 (NH), 1700, 1760 (CO)	4,67 (2H, с, CH ₂); 7,2...8,0 (8H, м, аром.); 11,2 (2H, с, NH)
VIа	3300...3100 (NH), 1620 (CO)	3,40 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,29 (2H, с, CH ₂ в цикле); 4,21 (3H, с, NHNH ₂); 7,01 (2H, м, бензимидазола); 7,39 (6H, м, <i>p</i> -фенилен + бензимидазола); 8,30 (1H, с, NH); 9,20 (1H, с, NH...N); 11,67 (1H, с, NH бензимидазола)
VIз	3300...3100 (NH), 1670 (CO)	3,40 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,38 (2H, с, CH ₂ в цикле); 4,95 (~4H, с, NH, NHNH ₂); 7,3...7,7 (7H, м, 6'-, 7'-, 8'-H хиначолина + <i>p</i> -фенилен); 8,04 (1H, д, J = 8 Гц, 5'-H хиначолина); 9,30 (2H, с, NH ₂)
VIIв	3250...3100 (NH), 1720 (CO)	4,39 (2H, с, CH ₂); 5,0 (~5H, ш. с, NH); 7,2...7,5 (2H, м, бензотиазола); 7,65 (2H, д, J = 9 Гц, 2'-H и 6'-H <i>p</i> -фенилена); 7,80 (2H, м, протоны бензотиазола); 8,00 (2H, д, J = 9 Гц, 3'-H и 5'-H <i>p</i> -фенилена)
VIIз	3300...3100 (NH), 1650 (CO)	4,44 (5H, искаженный с, CH ₂ + NHNH ₂); 7,2...8,0 (8H, м, хиначолин + <i>p</i> -фенилен); 9,16 (1H, с, NH); 9,81 (1H, с, NH...N); 11,8 (1H, с, NH хиначолина)
VIIIа	1730, 1750 (CO)	1,23 (3H, т, J = 13 Гц, CH ₃); 2,45 (3H, с, CH ₃ CO); 3,14 (3H, с, 5-CH ₃); 3,77 (2H, с, ArCH ₂ CO); 4,15 (2H, к, J = 13 Гц, CH ₂ —CH ₃); 7,3...7,8 (4H, м, 2-, 8-, 9-, 10-H); 7,5 (2H, д, J = 9 Гц, 2'-H, 6'-H, <i>p</i> -фенилена); 7,69 (2H, д, J = 9 Гц, 3'-H и 5'-H <i>p</i> -фенилена); 8,21 (1H, д, J = 8 Гц, 7-H)

* Спектры ПМР измерены в CF₃CO₂D.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом всех реакций осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ—метанол, 9 : 1. ИК спектры записаны на приборе Pye Unicam SP 3-300 в таблетках KBr. Спектры ПМР измерены в DMSO-D₆, CF₃CO₂D на приборе Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц.

2-(2-Бензоксазолил)-3-оксо-4-хлорбутаннитрил (Iг). К раствору 4,74 г (0,03 моль) 2-бензоксазолилacetонитрила и 3,54 г (0,035 моль) триэтиламина в 50 мл сухого диоксана при температуре 50...60 °C и перемешивании медленно добавляют 3,95 г (0,035 моль) хлорацетилхлорида (наблюдается сильный разогрев смеси). Полученную суспензию нагревают на водяной бане 2 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают диоксаном, затем водой. Перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход нитрила Iг 75%.

3-(2-Азагетарил)-2-амино-4(5H)-оксо-1-(4-этоксикарбонилметилфенил)пирролы (IIа—з). Суспензию 3 ммоль 2-(2-азагетарил)-3-оксо-4-хлорбутаннитрила I, 0,63 г (3,5 ммоль) этилового эфира 4-аминофенилуксусной кислоты и 0,42 г (3,5 ммоль) N,N-диметиланилина в 10 мл

n-бутанола кипятят 4...6 ч до исчезновения исходного нитрила I в реакционной смеси (ТСХ). Смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают *n*-бутанолом и водой. Осадок высушивают и перекристаллизовывают из подходящего растворителя (табл. 1). Маточный раствор, полученный после фильтрации реакционной смеси, упаривают досуха в вакууме. Остаток заливают водой, расстигают, отфильтровывают, перекристаллизовывают из того же растворителя и присоединяют к первой порции. Выходы пирролов Па—з указаны в табл. 1.

3-(2-Азагетарил)-2-амино-4(5Н)-оксо-1-(4-метоксикарбонилфенил)пирролы (Шб—з). Суспензию 3 ммоль 2-(2-азагетарил)-3-оксо-4-хлорбутаннитрила I, 0,53 г (3,5 ммоль) метилового эфира 4-аминобензойной кислоты и 0,42 г (3,5 ммоль) N,N-диметиланилина в 15 мл *n*-бутанола нагревают при кипении 10...14 ч до исчезновения исходного нитрила I в реакционной смеси (ТСХ). Далее следуют предыдущей методике. Выходы пирролов Шб—з указаны в табл. 1.

1Н,4Н-3-(2-Азагетарил)пирроло[1,2-*a*]хиназолин-2,5-дионы (Vб—д,ж,з). Суспензию 3 ммоль 2-(2-азагетарил)-3-оксо-4-хлорбутаннитрила I и 1,16 г (7 ммоль) этилового эфира антраниловой кислоты в 15 мл *n*-бутанола кипятят 14...20 ч до исчезновения исходного нитрила I в реакционной смеси (ТСХ). Далее следуют предыдущей методике. Выходы хиназолинидионов Vб—д,ж,з указаны в табл. 1.

Гидразиды 2-[4-{3-(2-азагетарил)-2-амино-4(5Н)-оксопиррол-1-ил}фенил]уксусной (VIа,з) и 4-[3-(2-азагетарил)-2-амино-4(5Н)-оксопиррол-1-ил]бензойной кислот (VIIв,з). Суспензию 2 ммоль 1-*R*-2-амино-3-(2-азагетарил)-4(5Н)-оксопиррола Па,з, Шв,з в 1 мл (0,02 моль) гидразингидрата кипятят 10 мин, добавляют 10 мл диоксана и нагревают еще 1...2 ч до исчезновения исходного оксопиррола из реакционной смеси (ТСХ). После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают диоксаном, затем водой. Перекристаллизовывают его из ДМФА. Выходы гидразидов VIа,з и VIIв,з указаны в табл. 1.

1-Ацетокси-5-метил-3-[4-(этоксикарбонилметил)фенил]пирроло[3',2':5,6]пиримидо[3,4-*a*]бензимидазол (VIIIа). Раствор 0,752 г (2 ммоль) соединения Па в 1 мл (0,01 моль) уксусного ангидрида кипятят 3 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают уксусным ангидридом, затем водой. Перекристаллизовывают его из уксусного ангидрида. Выход бензимидазола VIIIа 65%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабичев Ф. С., Воловенко Ю. М. // ХГС. — 1976. — № 8. — С. 1147.
2. Бабичев Ф. С., Воловенко Ю. М., Олейник А. А. // ХГС. — 1977. — № 11. — С. 1515.
3. Твердохлебов А. В., Воловенко Ю. М., Шокол Т. В. // ХГС. — 1998. — № 1. — С. 50.
4. Воловенко Ю. М., Дубинина Г. Г., Шокол Т. В., Бабичев Ф. С. // ДАН Украины. — 1994. — № 10. — С. 126.
5. Воловенко Ю. М., Шокол Т. В., Меркулов А. С., Бабичев Ф. С. // Укр. хим. журн. — 1993. — Т. 59. — С. 55.
6. Бабичев Ф. С., Воловенко Ю. М. // Укр. хим. журн. — 1977. — Т. 43. — С. 711.
7. Пат. 6905222 Japan / Umio S., Kariyone K., Tanaka K. // С. А. — 1969. — Vol. 70. — 115004.
8. Пат. 4643762 US / Ward C. E. // С. А. — 1987. — Vol. 106. — 156271.
9. Воловенко Ю. М., Гофман Л. В., Бабичев Ф. С. // ДАН УССР. Сер. Б. — 1978. — № 7. — С. 621.
10. А. с. 687070 СССР / Бабичев Ф. С., Воловенко Ю. М., Гофман Л. В. // Б. И. — 1979. — № 35. — С. 106.
11. Воловенко Ю. М., Гофман Л. В., Бабичев Ф. С. // Укр. хим. журн. — 1979. — Т. 45. — С. 857.
12. Воловенко Ю. М., Шокол Т. В., Бабичев Ф. С. // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51. — С. 205.