

proton signals of **1a**, dissolved in a solution of liquid methylamine at (-12 °C), were compared with those of **1a**, present in a solution of DMSO, it was found that all signals attributed to the ring protons were found to be upfield shifted. Particularly H-4 shows a considerable upfield shift of 4,10 ppm. This can be considered as good evidence for the formation of the 4-methylamino intermediate **2a**, which formation cause rehybridisation of C-4 from  $sp^2$  to  $sp^3$ . Literature data concerning amide or ammonia addition complexes to heterocycles support the magnitude of this upfield shift [3]. This selective and exclusive formation of the C-4 adduct is not unprecedented. It has already been observed in the amino-dehydrogenation of these compounds.

In order to understand the selectivity in this methylamino-dehydrogenation reaction we calculated the interaction energy  $\Delta E$  between the frontal molecular orbitals of the HOMO of the methylamine and the LUMO and LUMO+1 orbitals of 3-nitro-1,8-naphthyridine. Using the simplified second-order perturbation equation [4], it was found that C-4 has the highest  $\Delta E$  value of all the carbon positions in the naphthyridine ring. The conclusion seems justified that the addition is orbital controlled.

The details of the experiments and calculations will be published in a forthcoming paper.

#### REFERENCES

1. Chupakhin O. N., Charushin V. N., van der Plas H. C. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen. — San Diego, California: Academic Press, Inc., 1994.
2. Wozniak M., van der Plas H. C., van Veldhuizen B. // J. Heterocycl. Chem. — 1983. — Vol. 20. — P. 9.
3. Van der Plas H. C., Wozniak M., van der Haak H. J. W. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1983. — Vol. 33. — P. 95.
4. Fleming J. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. — Chichester; Sussex; England: Wiley, 1976.

Marian Wozniak, Piotr Suryio, Henk van der Plas

Institute of Organic Chemistry and Technology,  
Cracow University of Technology, Cracow, Poland

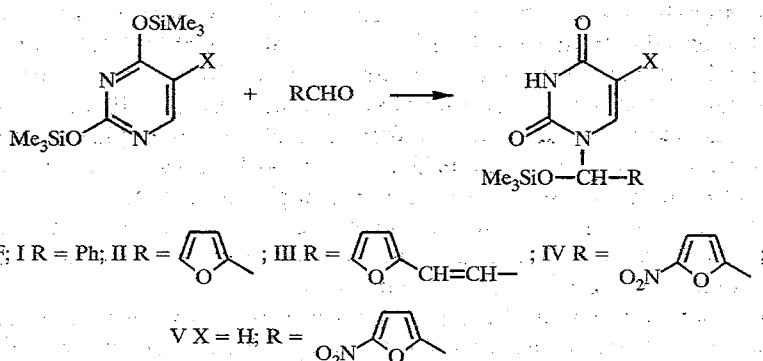
Received 30.09.96

Department of Organic Chemistry, Agricultural  
University, Wageningen, the Netherlands

#### РЕАКЦИЯ СИЛИЛУРАЦИЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ — МЕТОД СИНТЕЗА СИЛОКСИМЕТИЛУРАЦИЛОВ

Недавно показано, что триметилсилиламиды реагируют с альдегидами в кипящем хлороформе или при комнатной температуре в присутствии триметилсилилтрифлата с образованием 1-ациламино-1-(триметилсилокси)-алканов [1, 2]. При этом N-силиламида, например бис(триметилсилил)формаид, вступали в реакцию значительно легче, чем O-силиламида, а бис(триметилсилил)ацетаид не реагировал вообще. Для объяснения механизма реакции все же допускается присутствие имидатной (O-силил) формы в реакционной смеси.

Нами обнаружено, что силилированные урацилы, т. е. соединения с фиксированной имидной группировкой  $-N=C-OSi$ , легко реагируют с ароматическими (бензальдегид) и гетероароматическими альдегидами (фурфурол, 5-нитрофурфурол, фурилакroleин) в ацетонитриле с образованием  $\alpha$ -силоксиамидов.



В качестве примера приводим описание реакции 2,4-бис(триметилсилил)-5-фторурацила с бензальдегидом.

Растворяют 2,7 г (0,01 моль) 2,4-бис(триметилсилил)-5-фторурацила и 1,1 г (0,01 моль) бензальдегида в 20 мл ацетонитрила, добавляют 1,7 г йодистого калия и перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Осадок отфильтровывают, промывают ацетонитрилом. Растворитель упаривают, к остатку добавляют хлороформ и перемешивают, затем фильтруют через слой силикагеля. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси гексан—бензол, 1 : 2. Получают 0,45 г 1-( $\alpha$ -триметилсилоксибензил)-5-фторурацила (I),  $T_{\text{пл}}$  135...137 °C,  $R_f = 0,74$  (ацетон—хлороформ, 1 : 8). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ , ТМС),  $\delta$ , м. д.: 0,22 (9H, с, SiMe<sub>3</sub>), 7,12 (1H, д, CH,  $^4J = 0,8$  Гц), 7,23 (1H, д, H<sub>(6)</sub>,  $^3J_{\text{HF}} = 6,0$  Гц), 7,42 (5H, с, Ph), 9,0 (1H, ш. с, NH).

Так же легко при комнатной температуре реагирует 5-нитрофурфурол, в случае остальных альдегидов требовалось некоторое нагревание. Приводятся  $T_{\text{пл}}$  полученных триметилсилилпроизводных: II — 115...116 °C, III — 150...151 °C, IV — 165...168 °C, V — 196...198 °C. При избытке 5-нитрофурфурола получено и 1,3-биспроизводное с  $T_{\text{пл}}$  116...118 °C.

Можно предположить, что реакция протекает через шестичленный промежуточный комплекс, в котором атом азота атакует углерод, а сильная группа — атом кислорода карбонильной группы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson A. P., Luke R. W. A., Steele R. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1986. — P. 1658.
2. Johnson A. P., Luke R. W. A., Steele R. W., Boa A. N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1996. — P. 883.

Э. Лукевиц, М. Трушуле

Латвийский институт органического синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 16.10.96

ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1653

#### НОВЫЕ ФОРМИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СПИРОПИРАНЫ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

Недавно было показано, что важным структурным фактором, влияющим на фотохромизм спиропиранов в твердых аморфных пленках, является наличие формильной группы в бензопирановом фрагменте молекулы спиропирана [1].