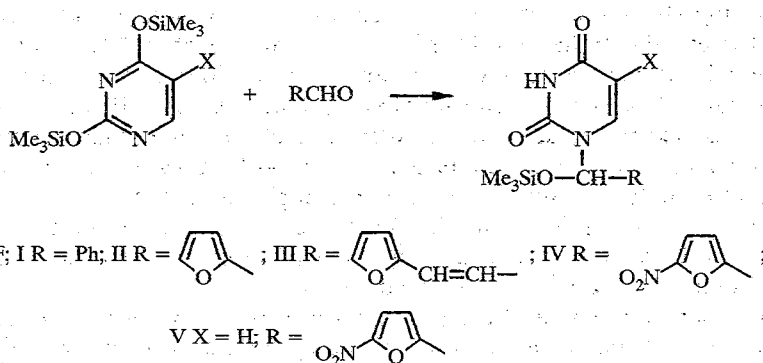




В качестве примера приводим описание реакции 2,4-бис(триметилсилил)-5-фторурацила с бензальдегидом.

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-(α -триметилсилоксибензил)-5-фторурацила (I), $T_{\text{пл}}$ 135...137 °С, $R_f = 0,74$ (ацетон—хлороформ, 1 : 8). Спектр ПМР (CDCl_3 , TMC), δ , м. д.: 0,22 (9H, с, SiMe₃), 7,12 (1H, д, CH, $^4J = 0,8$ Гц), 7,23 (1H, д, H₍₆₎, $^3J_{\text{HF}} = 6,0$ 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 °С, III — 150...151 °С, IV — 165...168 °С, V — 196...198 °С. При избытке 5-нитрофурфурола получено и 1,3-биспроизводное с $T_{\text{пл}}$ 116...118 °С.

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

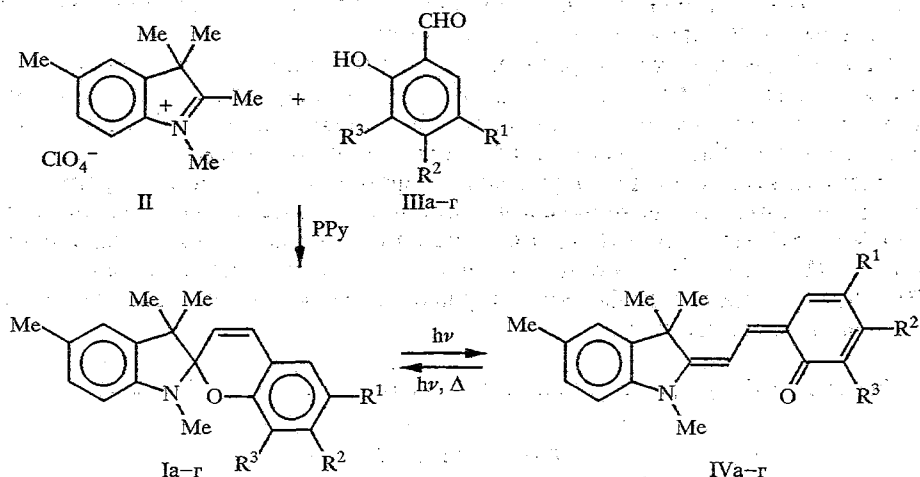
Поступило в редакцию 16.10.96

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].

Нами синтезированы новые фотохромные спиропираны (I), содержащие формильную группу в положении 6 или 8 бензопиранового фрагмента.



I, III, IV a $R^1 = \text{CHO}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Me}$; б $R^1 = \text{CHO}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$; в $R^1 = \text{CHO}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OMe}$; г $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CHO}$

Так, смесь 0,29 г (1 ммоль) перхлората 1,2,3,3,5-пентаметил-3Н-индолия (II), 1 ммоль соответствующего диформилфенола (III) и 0,09 г (1 ммоль) пиперидина в 5 мл пропанола-2 кипятят 2 ч, упаривают, остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент хлороформ) и получают спиропираны Ia—г.

Данные элементного анализа на С, Н и N соответствуют вычисленным.

1',3',3',5',8-Пентаметил-6-формилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин] (Ia, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2$). Выход 62,5%. $T_{\text{пл}} 144\text{--}145^\circ\text{C}$ (из гептана). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,17 (3Н, с, 3'- CH_3), 1,24 (3Н, с, 3'- CH_3), 1,99 (3Н, с, 8- CH_3), 2,30 (3Н, с, 5'- CH_3), 2,64 (3Н, с, 1'- CH_3), 5,75 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 3-Н), 6,40 (1Н, д, $J = 7,8$ Гц, 7'-Н), 6,86 (1Н, д, $J = 0,9$ Гц, 4'-Н), 6,88 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 4-Н), 6,95 (1Н, д, д, $J = 7,8$, $J = 0,9$ Гц, 6'-Н), 7,44 (1Н, д, $J = 2,1$ Гц, 5-Н), 7,50 (1Н, д, $J = 2,1$ Гц, 7-Н), 9,78 м. д. (1Н, с, 6-CHO).

1',3',3',5',7,8-Гексаметил-6-формилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин] (Iб, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_2$). Выход 60,2%. $T_{\text{пл}} 170\text{--}171^\circ\text{C}$ (из гептана). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,16 (3Н, с, 3'- CH_3), 1,23 (3Н, с, 3'- CH_3), 1,91 (3Н, с, 8- CH_3), 2,30 (3Н, с, 5'- CH_3), 2,51 (3Н, с, 7- CH_3), 2,63 (3Н, с, 1'- CH_3), 5,70 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 3-Н), 6,40 (1Н, д, $J = 7,8$ Гц, 7'-Н), 6,85 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 4-Н), 6,86 (1Н, д, $J = 0,9$ Гц, 4'-Н), 6,95 (1Н, д, д, $J = 7,8$, $J = 0,9$ Гц, 6'-Н), 7,42 (1Н, с, 5-Н), 10,12 м. д. (1Н, с, 6-CHO).

8-Метокси-1',3',3',5'-тетраметил-6-формилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин] (Iв, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3$). Выход 58,4%. $T_{\text{пл}} 186,5\text{--}188^\circ\text{C}$ (из гептана). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,15 (3Н, с, 3'- CH_3), 1,26 (3Н, с, 3'- CH_3), 2,30 (3Н, с, 5'- CH_3), 2,70 (3Н, с, 1'- CH_3), 3,72 (3Н, с, 8- OCH_3), 5,73 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 3-Н), 6,41 (1Н, д, $J = 7,8$ Гц, 7'-Н), 6,85 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 4-Н), 6,86 (1Н, д, $J = 0,9$ Гц, 4'-Н), 6,95 (1Н, д, д, $J = 7,8$, $J = 0,9$ Гц, 6'-Н), 7,21 (1Н, д, $J = 1,9$ Гц, 5-Н), 7,25 (1Н, д, $J = 1,9$ Гц, 7-Н), 9,77 м. д. (1Н, с, 6-CHO).

1',3',3',5',6-Пентаметил-8-формилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин] (Iг, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2$). Выход 56,7%. $T_{\text{пл}} 118,5\text{--}119,5^\circ\text{C}$ (из пропанола-2). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,17 (3Н, с, 3'- CH_3), 1,29 (3Н, с, 3'- CH_3), 2,25 (3Н, с, 6- CH_3), 2,30 (3Н, с, 5'- CH_3), 2,69 (3Н, с, 1'- CH_3), 5,76 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 3-Н), 6,40 (1Н, д, $J = 7,8$ Гц, 7'-Н), 6,83 (1Н, д, $J = 10,3$ Гц, 4-Н), 6,85 (1Н, д, $J = 0,9$ Гц, 4'-Н), 6,94 (1Н, д, д, $J = 7,8$, $J = 0,9$ Гц, 6'-Н), 7,07 (1Н, д, $J = 2,1$ Гц, 5-Н), 7,41 (1Н, д, $J = 2,1$ Гц, 7-Н), 10,10 м. д. (1Н, с, 8-CHO).

Нами исследованы фотохромные превращения спиропиранов I в твердофазных аморфных пленках, полученных термическим вакуумным напылением на стеклянные или кварцевые подложки на установках ВУП-4 и ВУП-5 при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Электронные спектры

поглощения аморфных пленок спиропиранов I характеризуются наиболее длинноволновой полосой поглощения с максимумом в области 300...360 нм. Такая полоса типична для циклической структуры I с ортогональными гетареновым и 2Н-хроменовым фрагментами.

При облучении твердофазных аморфных пленок спиропиранов I (ртутная лампа ДРШ-250 с $\lambda_{\max}$ 313 нм) в результате изомеризации спироциклической формы I в хиноидно-бетаиновую форму IV, поглощающую в видимой области спектра, происходит их фотоокрашивание.

Электронные спектры поглощения фотоиндуцированных форм IV характеризуются длинноволновой полосой поглощения с максимумами при 580 (IVa), 577 (IVб), 575 (IVв) и 607 нм (IVг). При облучении окрашенной формы IVв светом, соответствующим полосе поглощения ($\lambda_{\max}$ 550...560 нм), протекает фотоиндуцированная реакция спироциклизации с образованием спиропиранов I.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 96-03-32024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minkin V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1994. — Vol. 246. — P. 9.

Н. А. Волошин, Н. В. Волбушко, Е. Н. Волошина,
Н. Е. Шелепин, В. И. Минкин

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного
университета, Ростов-на-Дону 344090

Поступило в редакцию 18.09.96

ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1654

ОТЩЕПЛЕНИЕ БЕНЗИЛОКСИКАРБАМОИЛЬНОЙ ГРУППЫ В 4-МЕТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-3-БЕНЗИЛОКСИКАРБОНИЛ- АМИНО-3-БЕНЗИЛОКСИКАРБОНИЛ-1-ПИРАЗОЛИНЕ

Нами обнаружено, что пиразолин (I) при действии трифторуксусной кислоты с высоким выходом превращается в диэфир (II). Бензилокси-карбонильная группа в ходе реакции отщепляется вместе с аминогруппой и уходит в виде бензилкарбамата.

