

Так, к раствору 7,38 г (0,045 моль) 3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида в 17 мл метанола медленно при перемешивании и охлаждении смесью соли и льда приливают раствор, полученный из 3,88 г соляно-кислого гидроксилamina в 22 мл метанола и 1,28 г натрия в 14 мл метанола. Через 1 ч (-20°C) выпадает белый осадок, который перекристаллизовывают из метанола. Получают 5,56 г (56%) Na-соли 2-карбокси-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидробензоилгидроксамовой кислоты. Спектр ПМР: 5,78 (2H, д. д, $\text{CH}=\text{CH}$), 3,08 (2H, м, $\text{CH}-\text{COO}$), 2,96 (2H, м, CH), 1,58...1,37 м. д. (2H, м, CH_2).

Раствор 2,5 г (11,4 ммоль) этой соли в воде доводят до pH 1...2 соляной кислотой (1 моль/л), экстрагируют этилацетатом (4×25 мл), экстракт сушат безводным сульфатом натрия и упаривают до объема 2 мл. Выпадает белый пластинчатый осадок. Получают 1,09 г (53%) 1,4-диоксо-5,8-эндометилен-3,8,9,10-тетрагидробенз-2,3-оксазина, $T_{\text{пл}} 160^{\circ}\text{C}$. Спектр ПМР: 6,22 (2H, д. д, $\text{CH}=\text{CH}$), 3,52...3,43 (2H, м, $\text{CHC}=\text{O}$), 3,31 (2H, м, CH), 1,79 и 1,52 м. д. (2H, м, $^2J = 9,4$ Гц, α - и β -H).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Пер. под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1985. — Т. 9. — С. 576.
2. Streith J., Defoin A. // Synthesis. — 1994. — N 11. — P. 1107.

В. А. Славинская, Дз. Силе, Э. Х. Корчагова,
М. Каткевич, Э. Лукевиц

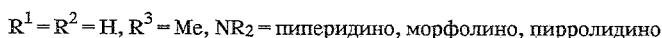
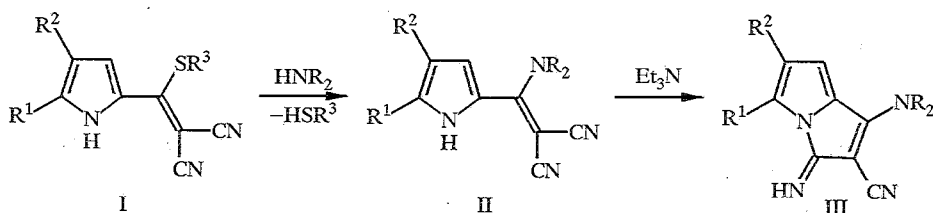
Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 13.02.95

ХГС. — 1995. — № 3. — С. 417

ЦИКЛИЗАЦИЯ 2-(1-АЛКИЛТИО-2,2-ДИЦИАНОЭТЕНИЛ)ПИРРОЛОВ

Сообщалось [1], что конденсация 2-(1-метилтио-2,2-дицианоэтил)пиррола (I) с вторичными аминами приводит к образованию соответствующих 2-(1-амино-2,2-дицианоэтил)пирролов II, которые при кипячении в присутствии третичного амина циклизуются в 1-амино-2-циано-3-имино-3H-пирролизины III.

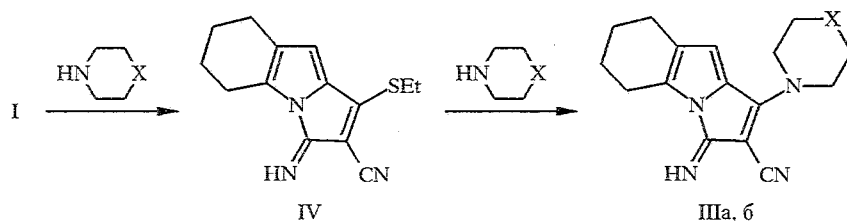


Соединения II, согласно работе [1], были выделены и охарактеризованы, а соединения III использовались в дальнейших превращениях без выделения. Мы сопоставили спектральные характеристики соединений II с литературными данными для аминovinилпирролов [2] и для аналогичных аминопирролизин III [2] и нашли, что авторы работы [1] получили аминопирролизину III уже на стадии взаимодействия винильных

производных I с аминами, минуя стадию образования аминovinилпирролов II.

Результаты, полученные нами при исследовании реакции 2-(1-этилтио-2,2-дицианоэтенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндола (I, $R^1-R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = Et$) с пиперидином и морфолином, подтвердили этот вывод.

Установлено (ТСХ, ПМР), что первой стадией реакции является циклизация исходного пиррола I ($R^1-R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = Et$) в 1-этилтио-2-циано-3-имино-4,5,6,7-тетрагидроциклогекса[c]-3Н-пирролизин (IV), а второй — замещение алкилтиогруппы на вторичный амин в образующемся циклическом производном.



IIIa X = CH₂, IIIб X = O

Подтверждением такого протекания реакции служит прямой синтез аминопирролизина III из этилтиопроизводного IV при обработке его вторичным амином.

1-Пиперидино-2-циано-3-имино-4,5,6,7-тетрагидроциклогекса[c]-3Н-пирролизин (IIIa) получен с выходом 86% из 2-(1-этилтио-2,2-дицианоэтенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндола (I) и пиперидина в метаноле (кипячение, 4 ч), $T_{пл} 141...142^\circ C$. Спектр ПМР (CDCl₃): 6,19 (1H, с, 3-Н), 3,80 (4H, с, 2-Н и 6-Н пиперидинового кольца), 1,75 (10H, м, 3-, 4- и 5-Н пиперидинового кольца, протоны циклогексанового кольца), 2,49, 2,86 м. д. (4H, м, протоны циклогексанового кольца).

1-Морфолино-2-циано-3-имино-4,5,6,7-тетрагидроциклогекса[c]-3Н-пирролизин (IIIб) получен с выходом 89% из пиррола I и морфолина в метаноле (кипячение, 4 ч), $T_{пл} 160...161^\circ C$. Спектр ПМР (CDCl₃): 6,17 (1H, с, 3-Н), 3,85 (8H, с, (CH₂-CH₂)₂O), 2,84, 2,46, 1,78 м. д. (8H, м, циклогексановое кольцо).

Кроме того, пирролизин IIIб получен из 1-этилтио-2-циано-3-имино-4,5,6,7-тетрагидроциклогекса[c]-3Н-пирролизина (IV) и морфолина в метаноле (кипячение, 4 ч) с выходом 94%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tominaga Y., Matsuoka Y., Oniyama Y., Uchimura Y., Komiya H., Hirayama M., Kohra S., Hocomi A. // J. Heterocycl. Chem. — 1990. — Vol. 27. — P. 647.
2. Hartke K., Radau S. // Ann. — 1974. — N 11. — S. 2110.

Л. Н. Собенина, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов

Иркутский институт органической химии
СО РАН, Иркутск 664033

Поступило в редакцию 13.02.95