

10,11-Диаза-2-гидразинотрицикло[4.3.2.1]додецен-10-он-12 (II, C₁₀H₁₄N₄O). Смесь 1 г (5 ммоль) соединения I, 1,6 мл (30 ммоль) гидразингидрата и 0,01 г *n*-толуолсульфокислоты в 6 мл метанола перемешивают 12 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривают досуха, выход 1 г (98%). *T*_{пл} >300 °С. ИК спектр (KBr): 3280, 3200, 1705, 1670 см⁻¹ (Specord M-80). Спектр ПМР (80 МГц, (CD₃)₂SO): 4,1 (3H, ш. с, NH и NH₂), 2,0...1,1 м. д. (11H, м, протоны карбоциклического скелета). Спектр ЯМР ¹³C (20 МГц, D₂O, внутренний стандарт — метанол): 159,2, 139,4, 76,9, 49,2, 43,8, 43,0, 36,5, 30,9, 30,4, 23,7 м. д. (Tesla BS-587A).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katritzky A. R., Ostercamp D. L., Yousaf T. I. // *Tetrahedron*. — 1987. — Vol. 43. — P. 5171.
2. Butkus E., Bielyte B. // *J. Prakt. Chem. Chem. Ztg.* — 1992. — Bd 334. — S. 285.
3. Pretsch E., Clerck T., Seibl J., Simon W. *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds.* — Berlin: Springer Verlag, 1989. — P. C 5—220.
4. Mellor J. M., Pathirana R., Stibbard J. H. A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* — 1983. — P. 2541.
5. Bielyte B. PhD Thesis. — Vilnius, 1992.

Э. Буткус, Б. Белините-Вильямс

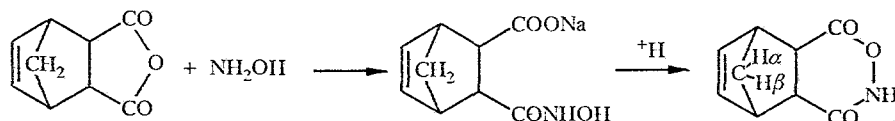
Вильнюсский университет, Вильнюс 2734

Поступило в редакцию 20.01.95

СИНТЕЗ 1,4-ДИОКСО-5,8-ЭНДОМЕТИЛЕН-3,8,9,10-ТЕТРАГИДРОБЕНЗ-2,3-ОКСАЗИНА ИЗ 3,6-ЭНДОМЕТИЛЕН-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

В отличие от производных 1,3- и 1,4-оксазинов, синтез, свойства и биологическая активность производных 1,2-оксазинов мало исследованы [1, 2]. Одним из способов получения этих соединений является присоединение диенов к нитрозосоединениям по реакции Дильса—Альдера. Активированные нитрозосоединения получают окислением соответствующих гидроксамовых кислот.

В настоящем сообщении мы предлагаем новый способ получения производного тетрагидробензоксазина, основанный на взаимодействии 3,6-эндометилена-1,2,3,6-тетрагидрофталеевого ангидрида (эндикового ангидрида) с гидроксиламином с последующей обработкой кислотой по следующей схеме:



Промежуточное соединение — натриевая соль гидроксамовой кислоты — дает характерное фиолетовое окрашивание с хлорным железом. В кислой среде происходит циклизация гидроксамовой кислоты в новое соединение — 1,4-диоксо-5,8-эндометилена-3,8,9,10-тетрагидробенз-2,3-оксазин.

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 °С) 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, CH=CH), 3,08 (2H, м, CH—COO), 2,96 (2H, м, CH), 1,58...1,37 м. д. (2H, м, CH₂).

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_{пл} 160 °С. Спектр ПМР: 6,22 (2H, д. д, CH=CH), 3,52...3,43 (2H, м, CHC=O), 3,31 (2H, м, CH), 1,79 и 1,52 м. д. (2H, м, ²J = 9,4 Гц, α- и β-Н).

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

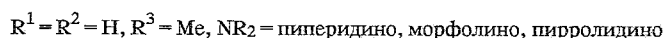
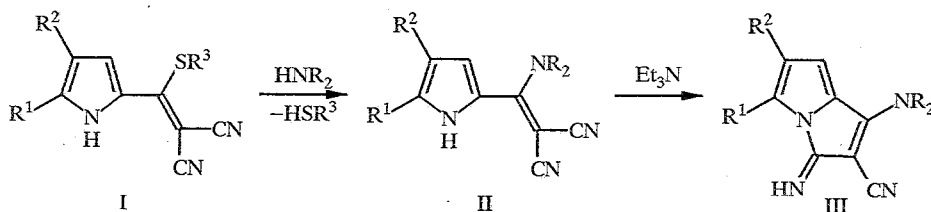
Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

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 аминопирролизинов III [2] и нашли, что авторы работы [1] получили аминопирролизины III уже на стадии взаимодействия винильных