

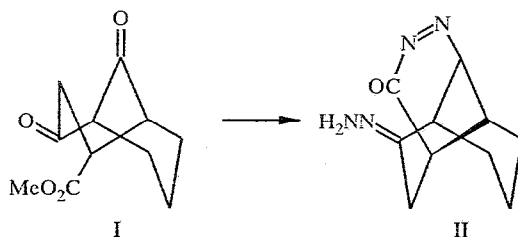
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
4,9-ДИОКСОБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С ГИДРАЗИНГИДРАТОМ**

Взаимодействие β -дикарбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофилами приводит к разным продуктам гетероциклизации [1]. Ранее мы сообщали о синтезе полифункционального сложного эфира β,β' -диоксобицикло[3.3.1]нонана I [2], при реакции которого с гидразином и аналогичными нуклеофильными реагентами можно ожидать образования полициклических структур.

Реакция диоксоэфира I с гидразингидратом в метаноле приводит к соединению, молекулярная формула которого соответствует $C_{10}H_{14}N_4O$. Трициклическая структура этого соединения следует из спектров ЯМР. В спектре ПМР отсутствует сигнал протонов метильной группы, а в спектре ЯМР ^{13}C не наблюдается сигнал сложноэфирного углерода. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются десять сигналов атомов углерода. Наиболее характерными являются сигналы при 159,2, 139,4 и 76,9 м. д., которые отнесены к атомам углерода при фрагментах CON , $=C-N$ и $C-N=N$ соответственно [3]. Остальные сигналы сдвинуты в слабое поле по сравнению со спектром исходного бициклического скелета, что указывает на более жесткую структуру по сравнению с исходной и наличие атомов азота в ней. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения групп NH_2 при 3200 и 3280, CO при 1705 и $N=N$ при 1670 cm^{-1} . На основании приведенных данных соединению, полученному в реакции I и гидразингидрата, приписана структура II. Эта структура является изомерной напряженной структуре с двойной связью $C=N$ в голове моста. Перегруппировка последней приводит к более стабильной структуре II. Аналогичный пример перегруппировки продукта реакции бицикло[3.3.1]нонандиендиона и гидразина описан в [4].

Доказательством того, что исходный бициклический скелет не претерпевает перегруппировок, является то, что кипячение II с раствором гидроксида калия приводит к бицикло[3.3.1]нонан-2-карбоновой кислоте [5].



Взаимодействие I с фенилзамещенными гидразинами, гидросиламином и другими азотсодержащими нуклеофилами приводит к сложным смесям продуктов, полностью охарактеризовать которые не удалось.

10,11-Диаза-2-гидразинотрицикло[4.3.2.1]додецен-10-он-12 (II, C₁₀H₁₄N₂O). 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°C. 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

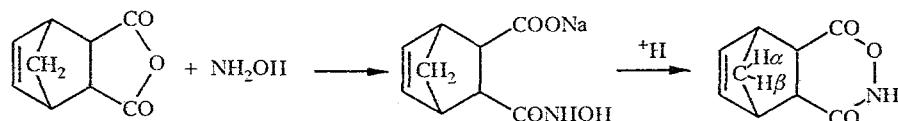
Вильнюсский университет, Вильнюс 2734

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.