

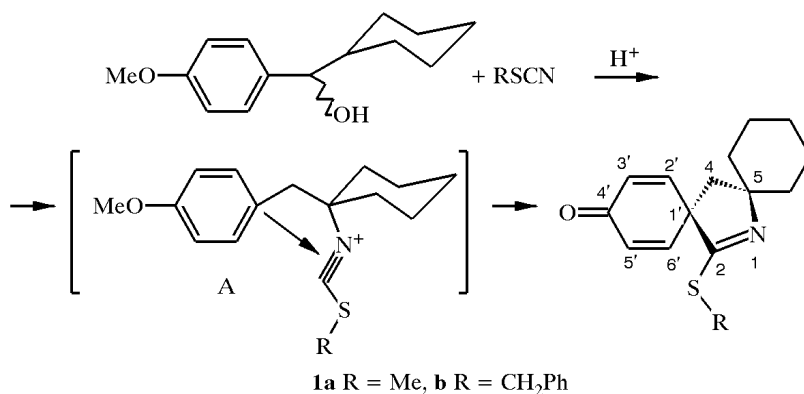
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ
2-АЛКИЛТИО-4'-ОКСО-5,5-ПЕНТАМЕТИЛЕНСПИРО-
[1-ПИРРОЛИН-3,1'-ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОВ]

Ключевые слова: карбинолы, пирролины, спиросоединения, тиоцианаты, 2,5-циклогексадиеноны, реакция Риттера.

Ранее нами был предложен способ получения 5,5-диметил-2-метилтио-4'-оксоспиро[1-пирролин-3,1'-циклогексадиенов] [1, 2]. Установлено, что взаимодействие 4-метоксифенилциклогексилкарбинола с алкилтиоцианатами RSCN ($R = \text{Me}, \text{PhCH}_2$) в условиях реакции Риттера приводит к биспиротрициклической системе 2-алкилтио-4'-оксо-5,5-пентаметиленспиро[1-пирролин-3,1'-циклогексадиена] (**1**). Во избежание диенон-фенольной перегруппировки реакцию проводили при -10 — -15 °C и мольном соотношении конц. H_2SO_4 : карбинол $\sim 4.5 : 1$. В процессе реакции происходит изомеризация образующегося вторичного циклогексил-*n*-метоксифенильного иона карбеня в более стабильный третичный пентаметилен-*n*-метоксифенильный карбокатион. Очевидно, что *инсо*-атака в интермедиате А обусловлена электронодонорными свойствами группы MeO в *para*-положении ароматического кольца, как это описано для аналогичных реакций в алициклическом ряду [3—5].

Спиропирролиновые системы ранее постулировались как интермедиаты в синтезе метоксизамещенных изохинолинов [6, 7], но как таковые выделены не были. Вероятно, на повышение стабильности соединений **1** в нашем случае оказывает влияние атом серы функциональной группы. Незначительный выход соединений **1a,b** обусловлен, по-видимому, побочными процессами олигомеризации исходного карбинола в условиях реакции.



2-Метилтио-4'-оксо-5,5-пентаметиленспиро[1'-пирролин-3,1'-циклогексадиен] (1a). К 6 мл (110 ммоль) 98% H₂SO₄ при интенсивном перемешивании добавляют по каплям раствор 5.5 г (25 ммоль) *n*-метоксифенил(циклогексил)карбинола и 1.38 мл (20 ммоль) метилтиоцианата в 50 мл CH₂Cl₂ при температуре не выше -15 °С. Через 30 мин выливают в смесь 150 г льда и 75 г NH₄Cl, перемешивают, нейтрализуют конц. NH₄OH до pH ~8, водный слой отделяют, экстрагируют CH₂Cl₂ (2 × 20 мл). Объединенные органические слои сушат безводным MgSO₄. Дихлорметан отгоняют, остаток перекристаллизовывают из эфира. Выход 14%. Т. пл. 104—106 °С. ИК спектр (вазелиновое масло): 1660 (C=O), 1625 (C=C), 1585 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 6.92 (2H, д, 2,6-H); 6.23 (2H, д, 3,5-H); 2.35 (3H, с, SMe); 2.19 (2H, с, CH₂); 1.34—1.83 (10H, м, (CH₂)₅). Найдено, %: C 69.12; H 7.40; N 5.25. C₁₅H₁₉NOS. Вычислено, %: C 68.93; H 7.33; N 5.36.

2-Бензилтио-4'-оксо-5,5-пентаметиленспиро[1-пирролин-3,1'-циклогексадиен] (1b). Получен аналогично из 5.5 г (25 ммоль) *n*-метоксифенилциклогексилкарбинола, 2.98 г (20 ммоль) бензилтиоцианата и 6 мл конц. H₂SO₄ в 50 мл CH₂Cl₂, выход 17%. Т. пл. 140—142 °С. ИК спектр (вазелиновое масло): 1655 (C=O), 1625 (C=C), 1585 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ: 7.23—7.48 (5H, м, Ph); 6.90 (2H, д, 2,6-H); 6.22 (2H, д, 3,5-H); 4.72 (2H, с, SCH₂); 2.19 (2H, с, 4'-CH₂); 1.40—1.85 (10H, м, (CH₂)₅). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 184.14 (C=O); 164.31 (C=N); 150.55 (C_(2,6)); 137.48, 128.98, 128.70, 128.28, 128.21, 127.08 (Ph), (C_(3,5)); 77.75 (C₍₁₎); 60.98 (C₍₅₎); 45.77 (C₍₄₎); 34.63, 26.00, 23.00 (C_{циклогексил}); сигнал SCH₂ перекрыт ДМСО. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): M⁺ 337(1); 197(11); 188 [M - PhCH₂SCN]⁺(28); 107(40); 91(100); 81(30). Найдено, %: C 74.47; H 7.02; N 4.38. C₂₁H₂₃NOS. Вычислено, %: C 74.74; H 6.87; N 4.15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. V. Glushkov, Yu. V. Shklyayev, V. I. Sokol, V. S. Sergienko, V. V. Davidov, *Mendeleev Commun.*, 227 (1998).
2. M. V. Glushkov, Yu. V. Shklyayev, V. I. Sokol, V. S. Sergienko, V. V. Davidov, *Mendeleev Commun.*, 170 (1999).
3. Y. Nagao, W. S. Lee, I.-Y. Jeong, M. Shiro, *Tetrah. Lett.*, **36**, 2799 (1995).
4. A. M. Fivush, S. R. Strunk, *Synth. Commun.*, **26**, 1623 (1996).
5. A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, M. Bolte, *Tetrah. Lett.*, **39**, 8969 (1998).
6. J. P. Gavin, R. D. Waigh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1, 503 (1990).
7. S. Doi, N. Shirai, Y. Sato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1, 2217 (1997).

В. А. Глушков, О. Г. Аушева, Ю. В. Шкляев

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600, Россия
e-mail: cheminst@mpm.ru

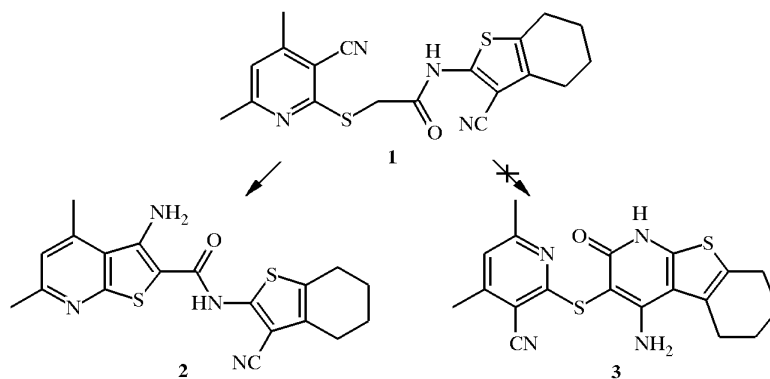
Поступило в редакцию 01.02.2000

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ ТОРПА—ЦИГЛЕРА

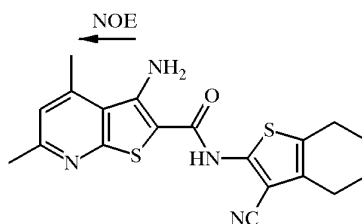
Ключевые слова: конкуренция образования 5- и 6-валентного циклов, реакция Торпа—Циглера.

Реакция Торпа—Циглера широко используется в синтезе гетероциклических соединений [1], в частности замещенные амиды 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновых кислот [2] были получены циклизацией амидов S-(3-цианопирид-2-ил)тиогликолевой кислоты.

Целью данной работы было изучение реакции Торпа—Циглера на примере модельного N-(3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-2-ил)амида S-(3-цианопиридин-2-ил)тиогликолевой кислоты (**1**), который содержит две цианогруппы и, в принципе, может циклизоваться с образованием пяти- или шестичленных гетероциклов (**2**, **3**).



Установлено, что при кипячении соединения с эквивалентным количеством KOH в этаноле реакция протекает с образованием аннелированного пятичленного гетероцикла. Строение продукта **2** подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и масс-спектров. Выбор между структурами **2** и **3** был сделан на основании измерения ядерного эффекта Оверхаузера [3]. Насыщали интенсивный сигнал воды; насыщение за счет быстрого дейтериеобмена передавалось на аминогруппу [4]. В результате наблюдалось изменение интенсивности сигнала протонов группы 4- CH_3 . Проявление такого эффекта возможно только для амида **2**.



Скорость реакции Торпа—Циглера определяется нуклеофильностью групп SH и электрофильностью CN [1]. В молекуле амида **1** группа CN, связанная с пиридиновым циклом, вероятно, более электрофильна, чем цианогруппа, связанная с тиофеновым кольцом, что, по-видимому, и оказывает доминирующее влияние на направление реакции.

Амид **1** получен по методике, аналогичной [2]. Т. пл. 205—206 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м. д.: 1.7 (4H, м, 2 CH_2); 2.4 (6H, д, 2 CH_3); 2.6 (4H, м, 2 CH_2); 4.3 (2H, с, $\text{CH}_2\text{-S}$); 7.1 (1H, с, CH); 11.9 (1H, ш. с, NH). ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3250, 3220, 3080, 2950, 2225, 1685, 1580, 1550, 1440, 1320, 1300, 1275, 1175. Найдено, % : C 59.57; H 4.77; N 14.59. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OS}_2$. Вычислено, %: C 59.69; H 4.71; N 14.66

3-Амино-4,6-диметил-2-[N-(4,5-тетраметилен-3-цианотиен-2-ил)карбамоил]тиено[2,3-*b*]пиридин (2). Раствор 0.76 г (0.002 моль) соединения **1** и 12 мг KOH кипятят в 40 мл этанола в течение 4 ч, затем смесь охлаждают, добавляют 60 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают, промывают последовательно водой, спиртом, гексаном. Выход 0.72 г (95%). Т. пл. 286 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м. д.: 1.75 (4H, м, 2 CH_2); 2.45 (3H, с, CH_3); 2.6 (4H, м, 2 CH_2); 2.75 (3H, с, CH_3); 7.1 (1H, с, CH). Масс-спектр (ЭУ, m/z): 382(M^+), 205, 177, 150. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3500, 3375, 3150, 2950, 2225, 1650, 1600, 1540, 1490, 1450, 1410, 1370, 1320, 1290, 1260. Найдено, %: C 59.60; H 4.75; N 14.61. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OS}_2$. Вычислено, %: C 59.69; H 4.71; N 14.66

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. С. Бабичев, Ю. А. Шаранин, В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, Ю. М. Воловенко, *Внутримолекулярное взаимодействие СН, ОН и SH-групп*, Наукова Думка, Киев, 1985, 200.
2. С. И. Моряшова, Л. К. Саламандра, А. Е. Федоров, Л. А. Родиновская, А. М. Шесто-палов, В. В. Семенов, *Изв. АН Сер. хим.*, № 2, 365 (1998).
3. J. H. Noggle, R. E. Shirmer, *The Nuclear Overhauser Effect. Chemical applications*, Acad. press, N. Y., 1971, 266.
4. S. Frosen, R. A. Hoffman, *Acta chem. scand.*, **17**, 1787 (1963).

А. М. Шестопапов, А. Е. Федоров, П. А. Беляков

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: aefed@cacr.ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 21.02.2000

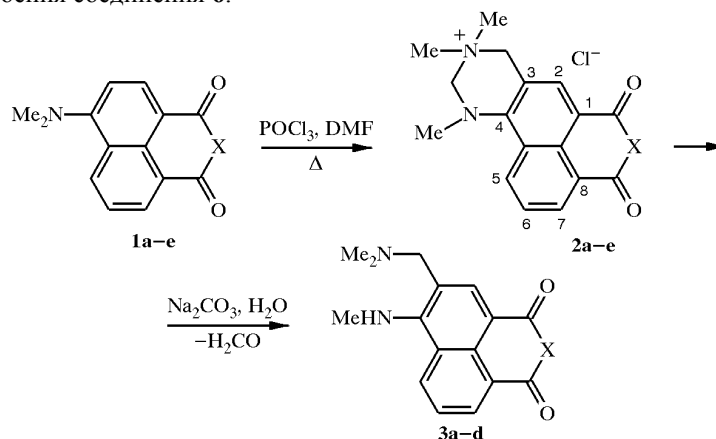
ХГС. — 2000. — № 5. — С. 694

ОБРАЗОВАНИЕ И РАСЩЕПЛЕНИЕ ХИНАЗОЛИНЕВОГО ЦИКЛА ПРИ ФОРМИЛИРОВАНИИ ПО ВИЛЬСМЕЙЕРУ—ХААКУ 4-ДИАЛКИЛАМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

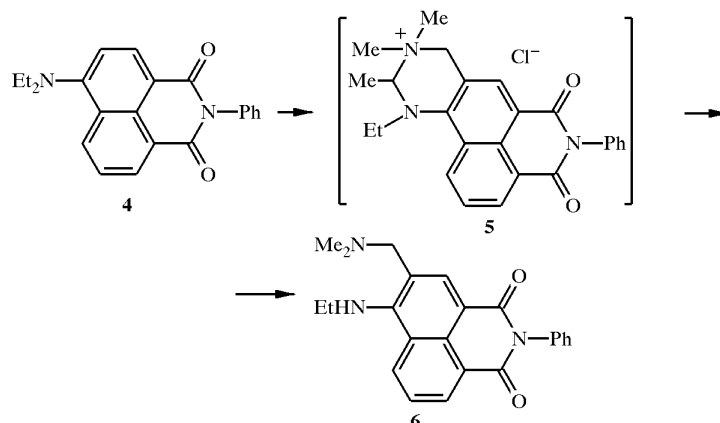
Ключевые слова: нафталевая кислота, диалкиламинозамещенные, хиназоли-
ниевые соли, реакция Вильсмейера—Хаака, гетероциклизация, гидролиз.

При нагревании с POCl_3 и ДМФА (условия реакции Вильсмейера—Хаака) 4-диметиламинозамещенных N-арилимидов нафталевой кислоты **1a–c** вместо ожидаемых 3-формильных замещенных образуются диазиниевые соли **2a–c** [1]. В щелочной среде кватернизованный гетероцикл расщепляется, но точная структура образующихся соединений оставалась невыясненной.

Мы обнаружили, что гетероциклизации подвергаются также метилимид **1d** и ангидрид **1e**, а продуктами щелочного гидролиза являются 4-метиламинозамещенные **3a–d**. Аналогичным образом реагирует 4-диэтиламинозамещенное **4**. Четвертичная соль **5**, однако, в индивидуальном виде не выделена, а ее предположительная структура установлена по аналогии с молекулами **2a–e** и на основании строения соединения **6**.



1–3a X = NPh, **b** X = *p*-Me-C₆H₄N, **c** X = *p*-MeO-C₆H₄N,
d X = NMe, **e** X = O



5,9,9,11-Тетраметил-4,6-диокси-5,6,8,9,10,11-гексагидро-4Н-изохино[4,5-*gh*]хиназолин-9-ий хлорид (2d). Выход 51%. Т. пл. 235 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6): 3.33 (6H, с, $^1\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.42 (3H, с, CH_3); 3.70 (3H, с, 4- NCH_3); 5.01 (2H, с, CH_2); 5.22 (2H, с, CH_2); 7.84—8.55 м. д. (4H, м, аром.). Найдено, %: N 12.23; Cl 10.15. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: N 12.15; Cl 10.25.

9,9,11-Триметил-4,6-диокси-8,9,10,11-тетрагидро-4Н,6Н-изохромено[4,5-*gh*]хиназолин-9-ий хлорид (2e). Выход 20%. Т. пл. 253 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6): 3.27 (6H, с, $^1\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.69 (3H, с, 4- NCH_3); 4.98 (2H, с, CH_2); 5.18 (2H, с, CH_2); 7.89—8.67 м. д. (4H, м, аром.). Найдено, %: N 8.10; Cl 10.85. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: N 8.42; Cl 10.65.

5-Диметиламинометил-6-метиламино-2-фенил-2,3-дигидро-1Н-бензо[*de*]изохинолин-1,3-дион (3a). Выход 40%. Т. пл. 222—223 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6): 2.20 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.43 (3H, с, 4- NCH_3); 3.64 (2H, с, 3- CH_2); 7.70 (1H, с, NH); 7.30—8.78 м. д. (9H, м, аром.). Найдено, %: N 11.17. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: N 11.69.

5-Диметиламинометил-6-метиламино-2-(4-метилфенил)-2,3-дигидро-1Н-бензо[*de*]изохинолин-1,3-дион (3b). Выход 50%. Т. пл. 214—216 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6): 2.20 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.39 (3H, с, CH_3); 3.43 (3H, с, 4- NCH_3); 3.64 (2H, с, 3- CH_2); 7.70 (1H, с, NH); 7.16—8.79 м. д. (8H, м, аром.). Найдено, %: N 10.53. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: N 11.25.

5-Диметиламинометил-2-(4-метоксифенил)-6-метиламино-2,3-дигидро-1Н-бензо[*de*]изохинолин-1,3-дион (3c). Выход 62%. Т. пл. 214—215 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6): 2.20 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.42 (3H, с, 4- NCH_3); 3.64 (2H, с, 3- CH_2); 3.82 (3H, с, OCH_3); 7.70 (1H, с, NH); 7.05—8.77 м. д. (8H, м, аром.). Найдено, %: N 10.60. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: N 10.79.

5-Диметиламинометил-2-метил-6-метиламино-2,3-дигидро-1Н-бензо[*de*]изохинолин-1,3-дион (3d). Выход 48%. Т. пл. 139—142 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6): 2.20 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.34 (3H, с, CH_3); 3.41 (3H, с, 4- NCH_3); 3.64 (2H, с, 3- CH_2); 7.68 (1H, с, NH); 7.63—8.74 м. д. (4H, м, аром.). Найдено, %: N 13.78. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: N 14.13.

5-Диметиламинометил-6-этиламино-2-фенил-2,3-дигидро-1Н-бензо[*de*]изохинолин-1,3-дион (6). Выход 20%. Т. пл. 215—218 °С (бензол). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6): 1.30 (3H, т, CH_3); 2.22 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.66 (2H, с, 3- CH_2); 3.77 (2H, д, 4- NCH_2); 7.66 (1H, с, NH); 7.31—8.69 (9H, м, аром.). Найдено, %: N 10.87. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: N 11.25.

Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Украины (грант № 0198U004256).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Krasovitskii, L. I. Kormilova, I. G. Ermolenko, L. D. Patsenker, V. N. Baumer, *Functional Materials*, **4**, 280 (1997).

Л. Д. Паценкер, И. Г. Ермоленко, Е. Е. Артюхова, Б. М. Красовицкий

*Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001*

e-mail: patsenker@isc.kharkov.com

ХГС. — 2000. — № 5. — С. 696

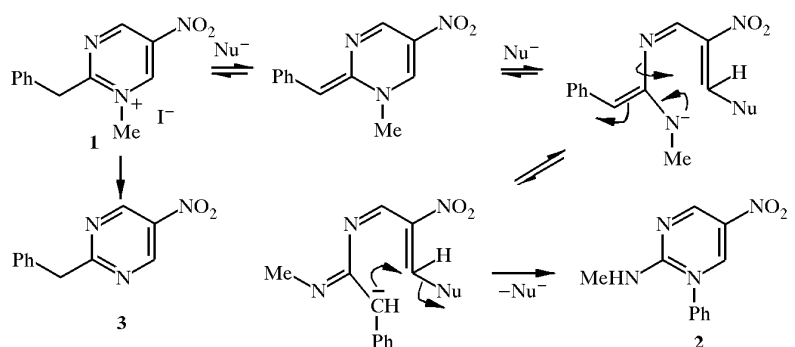
Поступило в редакцию 20.03.2000

АКТИВАЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КОСТА—САГИТУЛЛИНА В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 2-БЕНЗИЛПИРИМИДИНА

Ключевые слова: 2-бензилпиримидин, метиламин, пиримидиниевые соли, пиридин, енаминовая перегруппировка.

Ранее была осуществлена перегруппировка иодида 2-бензил-1,4,6-триметилпиримидиния в 2-метиламино-4,6-диметил-3-фенилпиридин [1, 2], недавно подобные превращения, протекающие по схеме енаминовой перегруппировки Коста—Сагитуллина, нами были описаны в ряду производных 2-пиримидинилуксусных кислот [3, 4].

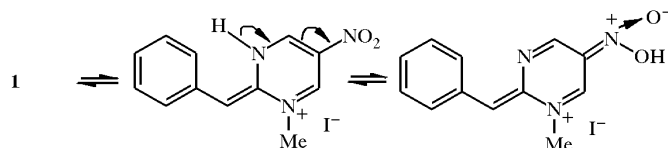
Продолжая исследование влияния заместителей в пиримидиновом ядре на ход реакции, мы изучили возможность перегруппировки синтезированной нами соли — иодида 2-бензил-1-метил-5-нитропиримидиния (**1**). Оказалось, что введение нитрогруппы в гетероцикл способствовало рециклизации: иодид **1** в спиртовом растворе метиламина с выходом 65% превратился в 2-метиламино-3-фенил-5-нитропиридин (**2**), а под действием этилата натрия реакция протекала даже при комнатной температуре.



В качестве побочного вещества был выделен 2-бензил-5-нитропиридин (**3**). По-видимому, альтернативным направлением атаки нуклеофила является атака по N-метильной группе, что приводит к образованию продукта деметилирования.

Строение продукта перегруппировки подтверждено данными спектров ЯМР ¹H и масс-спектров.

Следует обратить внимание на аномальное положение (8.95 м. д.) и уширение сигнала протонов метиленовой группы в спектре ЯМР ¹H соли **1**, что свидетельствует о высокой СН-кислотности углеродного атома и наличии выраженной прототропной таутомерии, обусловленных влиянием нитрогруппы. Последнее и определяет легкость протекания рециклизации.



Иодметилат 2-бензил-5-нитропиримидина (1). Смесь 0.3 г (1.4 ммоль) 2-бензил-5-нитропиримидина [5] и 6 мл метилиодида нагревают 15 ч при 90—100 °С в запаянной ампуле. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают гексаном и сушат. Получают 0.35 г (70 %) соли **1**, т. пл. 216—217 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆): 4.07 (3H, с, N-CH₃); 7.55 (5H, м, Ph); 8.18 (1H, д, J = 2.1 Гц, 4-H); 8.95 (2H, уш. с, CH₂); 9.53 м. д. (1H, д, J = 2.1 Гц, 6-H). Найдено, %: С 40.09; Н 3.10; N 11.48. C₁₁H₉N₃O₂ · CH₃I. Вычислено, %: С 40.37; Н 3.39; N 11.77.

Перегруппировка иодида 2-бензил-1-метил-5-нитропиридиния 1 в 2-метиламино-5-нитро-3-фенилпиридин (2). Раствор 0.18 г (0.5 ммоль) иодметилата **1** в 5 мл 13% этанольного раствора метиламина нагревают в запаянной ампуле 20 ч при 90—100 °С. Растворитель отгоняют, остаток промывают 20 мл горячего гексана. После удаления гексана получают 0.06 г (54%) пиридина **2**, т. пл. 104—105 °С, R_f 0.73 (бензол—ацетон, 3 : 1). Остаток реакционной смеси обрабатывают бензолом. Отгоняют растворитель, остаток делят на колонке (Silicagel 5/40) в системе бензол—ацетон, 3 : 1. Получают дополнительно 0.012 г (11%) соединения **2** и 0.01 г (10%) 2-бензил-5-нитропиридина (**3**). Спектр ЯМР ^1H соединения **2** (CDCl_3): 3.08 (3H, д, $J = 4,8$ Гц, NHCH_3); 5.37 (1H, уш. с, NHCH_3); 7.4—7.55 (5H, м, Ph); 8.05 (1H, д, $J = 2,5$ Гц, 6-H); 9.11 м. д. (1H, д, $J = 2,5$ Гц, 4-H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$): 229(48), 228(100), 182(29), 168(13), 154(12), 140(12), 127(16), 115(20), 77(9). Найдено, %: С 63.09; Н 4.71; N 18.09. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62.87; Н 4.84; N 18.33.

Работа выполнена в рамках совместного проекта при финансовой поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (NFSAT RA –US CRDF, грант АСН 006-98/АС1–955), а также гранта 96-559 Государственного централизованного финансирования Республики Армения.

Авторы благодарят проф. Алана Р. Катрицкого (Университет Флориды, США) за поддержку и сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. S. Sagitullin, A. N. Kost, G. G. Danagulyan, *Tetrah. Lett.*, N 43, 1435 (1978).
2. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, Г. Г. Данагулян, *ХГС*, № 10, 1400 (1978).
3. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, *ХГС*, № 10, 1434 (1999).
4. Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян, А. Р. Катрицкий, С. Н. Денисенко, *ХГС*, № 11, 1572 (1999).
5. P. E. Fanta, E. A. Hedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1434 (1956).

Г. Г. Данагулян, Л. Г. Саакян

Ереванский институт народного хозяйства, Ереван 375025, Армения
e-mail: ysine@ysine.am

Поступило в редакцию 13.12.99

ХГС. — 2000. — № 5. — С. 698

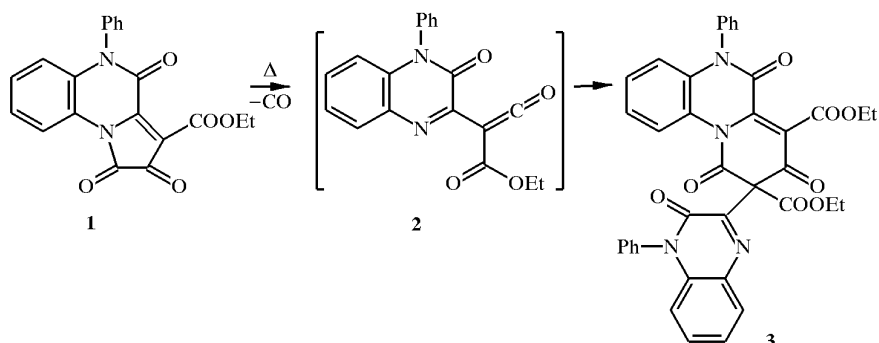
ВТОРОЙ ТИП СТАБИЛИЗАЦИИ АЛКОКСИКАРБОНИЛ(ИМИДОИЛ)КЕТЕНОВ

Ключевые слова: алкоксикарбонил(имидоил)кетен, 2,3-дигидро-2,3-пиррол-дион, пирроло[1,2-*a*]хиноксалин, димеризация.

Ароил(имидоил)кетены стабилизируются путем внутримолекулярной циклизации [1, 2] либо участия в реакции [4+2]циклодимеризации, сопровождаемой [1,3]ацилотропным сдвигом ароильной группы [3]. Первый изученный представитель класса алкоксикарбонил(имидоил)кетенов имеет структурную возможность для внутримолекулярной циклизации и реализует ее [4].

Нами изучен термолиз 5-фенил-3-этоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло-[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-триона (**1**), при котором можно было ожидать образование 3-оксо-4-фенил-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил(этоксикарбонил)кетена (**2**) — представителя класса алкоксикарбонил(имидоил)кетенов, не способного к внутримолекулярной циклизации описанных типов [1, 2, 4].

При выдерживании соединения **1** при 185—187 °С в течение 5 мин получен 2-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)-6-фенил-2,4-ди(этоксикарбонил)-2,3,5,6-тетрагидро-1Н-пиридо[1,2-а]хиноксалин-1,3,5-трион (**3**), идентифицированный по данным РСА.



По-видимому, образующийся при термическом декарбонилировании соединения **1** кетен **2** стабилизируется путем участия в реакции [4+2]циклодимеризации, причем одна молекула кетена играет роль диена имидоилкетеновым фрагментом, а другая — диенофила — связью С=С кетенового фрагмента. В образующемся циклоаддукте **3** не происходит описанный для ароматического аналога [1,3]ацилотропный сдвиг этоксикарбонильной группы.

2-(3-Оксо-4-фенил-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил)-6-фенил-2,4-ди(этоксикарбонил)-2,3,5,6-тетрагидро-1Н-пиридо[1,2-а]хиноксалин-1,3,5-трион (3). Раствор 0.60 г (1.66 ммоль) соединения **1** в 4 мл дауртерма А выдерживают при 185—187 °С 5 мин, охлаждают, выпавший осадок соединения **3** отфильтровывают. Выход 0.44 г (40%). Т. пл. 209—211 °С (с разл., из бензола). ИК спектр: 1720 (СО), 1645 см⁻¹ (СО). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆): 1.24 (3Н, т, J = 7.0 Гц, CH₃); 1.42 (3Н, т, J = 7.0 Гц, CH₃); 4.17 (2Н, к, J = 7.0 Гц, CH₂O); 4.50 (2Н, к, J = 7.0 Гц, CH₂O); 6.40—8.03 м. д. (18Н, гр. с, 2C₆H₅+2C₆H₄). Масс-спектр, m/z: 668 [M⁺]. Найдено, %: С 68.31; Н 4.25; N 8.41. C₃₈H₂₈N₄O₈. Вычислено, %: С 68.26; Н 4.22; N 8.38.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32888).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Масливец, О. П. Красных, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **25**, 1045 (1989).
2. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, О. С. Степанов, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 11, 2150 (1999).
3. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 11, 2154 (1999).
4. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, № 1, 113 (2000).

А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев

Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru

Поступило в редакцию 03.03.2000

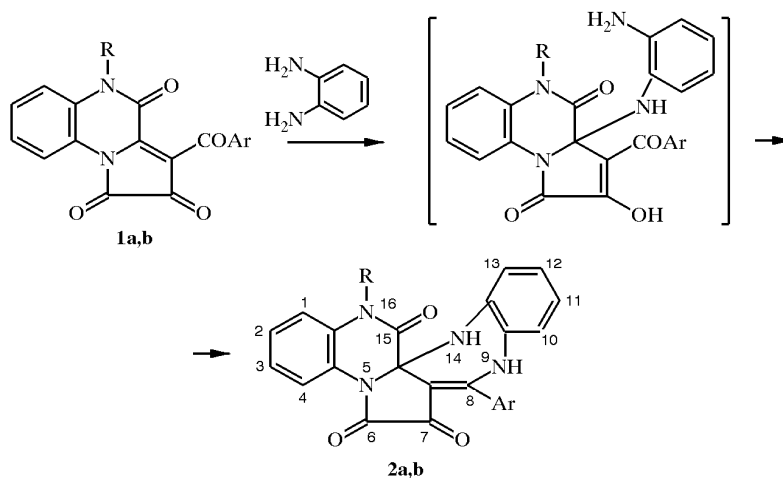
ХГС. — 2000. — № 5. — С. 699

НЕОБЫЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 2,3-ДИГИДРО-2,3-ПИРРОЛДИОНОВ С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Ключевые слова: 2,3-дигидро-2,3-пирролдион, пирроло[1,2-*a*]хиноксалин, *o*-фенилендиамин, хиноксалино[1,2-*a*]пирроло[2,3-*b*][1,5]бензодиазепин.

4-Незамещенные 4-диалкиламинокарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные стороной [a] с изохинолиновым циклом, реагируют с *o*-фенилендиамином с первоначальным присоединением аминогруппы реагента к атому углерода в положении 3 пирролдионного цикла и последующей рециклизацией в 2-хиноксалонины и далее в пирролохиноксалины или циклизацией в пирролоспиробензимидазолины [1]. 4-Ароил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные стороной [a] с 1,4-бензоксазин-2-оновым циклом, реагируют с *o*-фенилендиамином с первоначальным присоединением аминогруппы реагента к атому углерода в положении 5 пирролдионного цикла и последующей рециклизацией с раскрытием бензоксазинового цикла [2].

Взаимодействие 4-ароил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов, конденсированных стороной [a] с 2-хиноксалоновым циклом — 3-ароил-5-незамещенных и 5-фенил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионов (**1a,b**) [3] — с *o*-фенилендиамином протекает необычным образом, с последовательной нуклеофильной атакой аминогруппами реагента атомов углерода в положении 5 и карбонильной группы ароильного фрагмента в положении 4 пирролдионного цикла, т. е. с замыканием бензодиазепинового цикла, и образованием 16-незамещенного и 16-фенил-8-арил-6,7,9,14,15,16-гексагидрохиноксалино[1,2-*a*]пирроло[2,3-*b*][1,5]-бензодиазепин-6,7,15-трионов (**2a,b**).



Приведенная реакция представляет собой первый метод построения ранее недоступной функционализированной конденсированной гетероциклической системы хиноксалино[1,2-*a*]пирроло[2,3-*b*][1,5]бензодиазепина.

8-Фенил-6,7,9,14,15,16-гексагидрохиноксалино[1,2-*a*]пирроло[2,3-*b*][1,5]бензодиазепин-6,7,15-трион (2a). К раствору 3.18 г (10 ммоль) соединения **1a** в 50 мл абсолютного диоксана приливают раствор 1.08 г (10 ммоль) *o*-фенилендиамина в 20 мл абсолютного диоксана, кипятят 3 мин, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 3.88 г (95%). Т. пл. 385—387 °С (с разл., из ДМФА). ИК спектр: 3060 ш. (N—H), 1685 (C₍₆₎=O), 1670, 1656 см⁻¹ (C₍₇₎=O, C₍₁₅₎=O). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц, ДМСО-*d*₆): 6.90 (1H, с, N₍₁₄₎H); 7.15—7.80 (11H, гр.с, 2C₆H₄+C₆H₅); 7.96 (2H, д, *J* = 7.3 Гц, 2 *o*-CH в C₆H₅ группе); 12.58 (2H, уш. с, N₍₉₎H+N₍₁₆₎H). УФ спектр: 341 (lg ε 3,83), 432 нм (lg ε 3,81). Масс-спектр, *m/z*: 408 [M⁺]. Найдено, %: C 70.56; H 3.90; N 13.72. C₂₄H₁₆N₄O₃. Вычислено, %: C 70.58; H 3.95; N 13.72.

8-п-Толил-16-фенил-6,7,9,14,15,16-гексагидрохиноксалино[1,2-а]пирроло[2,3-б][1,5]бензодиазепин-6,7,15-трион (2b). К раствору 4.08 г (10 ммоль) соединения **1b** в 50 мл абсолютного диоксана приливают раствор 1.08 г (10 ммоль) *o*-фенилендиамина в 20 мл абсолютного диоксана, кипятят 3 мин, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 3.98 г (80%). Т.пл. 315—317 °С (с разл., из ДМСО). ИК спектр: 3070 ш. (N—H), 1686 (C₆=O), 1665 см⁻¹ (C₇=O, C₁₅=O). Спектр ЯМР ¹H (250 МГц, ДМСО-d₆): 2.36 (3H, с, CH₃); 6.65 (1H, д, *J* = 7.3 Гц, *o*-CH в C₆H₅ группе); 6.90 (1H, с, N₍₁₄₎H); 7.10—7.67 (14H, гр. с, 3C₆H₄+C₆H₂); 7.90 (2H, д, *J* = 8.2 Гц, 2 *o*-CH в C₆H₄CH₃-группе); 12.55 (1H, уш. с, N₍₉₎H). Масс-спектр, *m/z*: 498 [M⁺]. Найдено, %: C 74.67; H 4.40; N 11.23. C₃₁H₂₂N₄O₃. Вычислено, %: C 74.69; H 4.45; N 11.24.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, *ХГС*, № 3, 291 (1997).
2. А. Н. Масливец, И. В. Машевская, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **31**, 616 (1995).
3. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХГС*, № 1, 113 (2000).

И. В. Машевская, А. В. Дувалов, С. В. Кольцова, А. Н. Масливец

Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru

Поступило в редакцию 03.03.2000

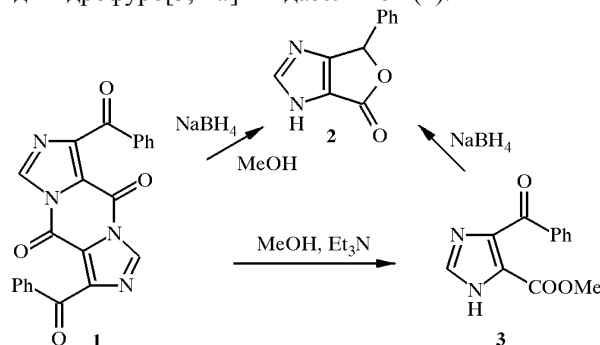
ХГС. — 2000. — № 5. — С. 701

4,6-ДИГИДРОФУРО[3,4-*d*]ИМИДАЗОЛ — НОВАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Ключевые слова: диимидазо[3,4-*a*;3',4'-*c*]пиазин-4,9-дион, восстановление.

Диимидазо[3,4-*a*;3',4'-*c*]пиазин-4,9-дионы типа **1** (R = Cl, OAlk, NHAgr) являются удобными синтонами для получения производных имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты [1, 2], имидазо[4,5-*d*]пиазинов [3] и имидазо[5,1-*c*]оксазолов [4].

Мы обнаружили, что трицикл **1** (R = Ph) при действии NaBH₄ в метаноле превращается в 4,6-дигидрофуоро[3,4-*d*]имидазол-4-он (**2**).



Тот факт, что соединение **1** плохо растворимо в метаноле, а лактон **2** легко образуется при восстановлении NaBH₄ кетоэфира **3**, позволяет утверждать, что превращение соединения **1** в соединение **2** проходит в две стадии через промежуточное образование кетоэфира **3**. Дополнительным доводом в пользу последнего утверждения является образование с высоким выходом вещества **3** при нагревании исходного соединения **1** в безводном метаноле в присутствии метилата натрия или триэтиламина.

1,6-Дибензоилди(имидазо[3,4-*a*;3',4'-*c*]пиазин)-4,9-дион (1) [3]. Т. пл. >300 °С, M⁺ 396. ИК спектр (нуйол): 2950, 2870, 1720, 1615, 1450, 1380 см⁻¹. Найдено, %: C 66.91; H 3.16; N 13.96. C₂₂H₁₂N₄O₄. Вычислено, %: C 66.67; H 3.05; N 14.14.

6-Фенил-4,6-дигидрофуро[3,4-*d*]имидазол-4-он (2). К раствору 0.608 г (0.016 моль) боргидрида натрия в 150 мл метанола при $\sim 20^\circ\text{C}$ добавляют при перемешивании 2.3 г (0.01 моль) кетозефира **3**. Смесь перемешивают 6 ч, обрабатывают разбавленной соляной кислотой до полного разложения избытка боргидрида натрия. Полученный раствор (pH 7) упаривают в вакууме. Получают 1.74 г (87%) соединения **2**. Т. пл. 184°C (из смеси этанол—вода, 1 : 10), M^+ 200. ИК спектр (нуйол): 2970, 2815, 1693, 1570, 1443—1457, 1372, 1157, 935, 714 см^{-1} . Найдено, %: С 66.12; Н 3.89; N 14.16. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 66.00; Н 4.00; N 14.00.

4-Бензоил-5-метоксикарбонилимидазол (3). Смесь 3.96 г (0.01 моль) соединения **1**, 100 мл безводного метанола и каталитических количеств триэтиламина кипятят 40 мин, затем упаривают в вакууме. Получают 3.77 г (82%) соединения **3**. Т. пл. 200°C (из смеси ДМФА—вода). ИК спектр (нуйол): 2985, 2785, 1705, 1657, 1470, 1430, 1340, 1186, 1157, 1070, 900 см^{-1} . Найдено, %: С 62.46; Н 4.49; N 12.32. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 62.61; Н 4.38; N 12.17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. И. Иванов, А. В. Богатский, Р. Ю. Иванова, *Укр. хим. журн.*, **49**, 1301 (1983).
2. Э. И. Иванов, А. В. Богатский, Р. Ю. Иванова, Р. М. Захарова, *ДАН УССР*, № 7, 47 (1982).
3. Ю. Е. Иванов, В. П. Мамонтов, Р. Ю. Иванова, О. В. Мазепа, *Українська конф. «Хімія азотвмісних гетероциклів»*, Харьков, 1996, 65.
4. А. В. Богатский, Э. И. Иванов, А. Е. Абрамович, *ДАН*, **255**, 359 (1980).

Ю. Э. Иванов, А. А. Яволовский, Р. Ю. Иванова

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 65080

Поступило в редакцию 28.03.2000

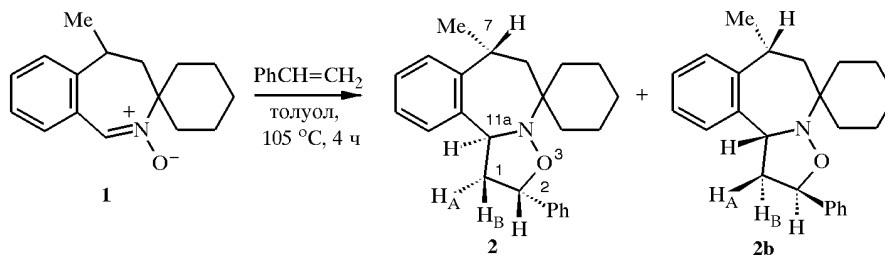
ХГС. — 2000. — № 5. — С. 702

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ СТИРОЛА К N-ОКСИДУ 4,5-ДИГИДРО-5-МЕТИЛ-3Н-СПИРО[БЕНЗ-2- АЗЕПИН-3,1'-ЦИКЛОГЕКСАНА]

Ключевые слова: бенз-2-азепины, изоксазолидины, циклические нитроны, [3+2]-циклоприсоединение.

[3+2]-Циклоприсоединение акрилонитрила [1], этил- и метилакрилатов [2] к N-оксиду 4,5-дигидро-5-метил-3Н-спиро[бенз-2-азепин-3,1'-циклогексана] (**1**) протекает не стерео- и не региоспецифично, давая смесь всех восьми возможных геометрических изомеров. Имеются данные как о региоселективном [3], так и регио- направленном [4] присоединении стирола к циклическим нитронам.

Нами установлено, что [3+2]-циклоприсоединение стирола к нитрону **1** протекает региоселективно и стереоспецифично с образованием двух стереоизомеров 2-фенил-7-метил-4,6,7,11а-тетрагидро-5Н-спиро[изоксазолидино[3,2-*a*]бенз-2-азепин-5,1'-циклогексана] (**2a** и **2b**).



Соотношение стереоизомеров в реакционной смеси определяли методом ЯМР ^1H по отношениям интегральных интенсивностей сигналов протонов 2-Н и 7-Н. Пространственное строение аддуктов **2a** и **2b** установлено с помощью ЯМР ^1H с использованием данных по гомоядерным эффектам Оверхаузера протонов 7-Н, 11a-Н, 1-Н_A, 1-Н_B и 2-Н.

Соединения **2a** и **2b** образуются из экзо-переходного состояния в результате подхода молекулы стирола в *транс*- или *цис*-положение к метильной группе при атоме C₍₅₎ нитрона **1**.

Региоселективность присоединения контролируется низшей вакантной орбиталью (НСМО) нитрона, которая имеет больший коэффициент на атоме углерода [5]. Стереоспецифичность определяется, по-видимому, значительным объемом фенильного радикала стирола, дестабилизирующим *эндо*-переходное состояние при циклоприсоединении.

2-Фенил-7-метил-4,6,7,11a-тетрагидро-5H-спиро[изоксазолидино[3,2-*a*]бенз-2-азепин-5,1'-циклогексаны] (2a и 2b). Смесь 0.50 г (2.06 ммоль) нитрона **1** и 1.2 мл (10.30 ммоль) стирола в 20 мл толуола кипятят 4 ч (контроль ТСХ). Толуол удаляют при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 0.66 г (93%) смеси изоксазолидинов **2a** и **2b** в виде белых кристаллов. Смесь подвергают хроматографическому разделению на Al₂O₃ (0 ст. активности по Брокману, 30×1 см), элюент этилацетат—гексан, 1 : 50. Последовательно элюируют аддукты **2a** и **2b**.

Соединение **2a**: 0.20 г, белые кристаллы, т. пл. 109.5—111.0 °С (из гексана), *R*_f 0.51 (этилацетат—гексан, 1 : 3, Silufol UV-254). Спектр ЯМР ^1H (C₆D₆, 400 МГц): 4.94 (1H, т, 2-Н); 4.68 (1H, т, 11a-Н); 3.77 (1H, м, 7-Н); 2.59 (1H, м, 1-Н_A); 2.54 (1H, м, 1-Н_B); 2.04 (1H, д. д, 6-Н_A); 1.24 (1H, д. д, 6-Н_B); 1.23 м. д. (3H, д, 7-Ме).

Соединение **2b**: 0.17 г, белые кристаллы, т. пл. 109.0—110.0 °С (из гексана), *R*_f 0.35 (этилацетат-гексан, 1 : 3, Silufol UV-254). Спектр ЯМР ^1H (C₆D₆, 400 МГц): 5.03 (1H, д. д, 2-Н); 4.68 (1H, д. д, 11a-Н); 3.08 (1H, м, 7-Н); 2.94 (1H, м, 1-Н_A); 2.15 1.35 (1H, д. д, 6-Н_B); 1.25 м. д. (3H, д, 7-Ме). (1H, м, 1-Н_B), 2.00 (1H, д. д, 6-Н_A);

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 99-03-32942a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Варламов, Ф. И. Зубков, К. Ф. Турчин, А. И. Чернышев, Р. С. Борисов, *XTC*, 2000, в печати.
2. А. В. Варламов, Ф. И. Зубков, А. И. Чернышев, Н. М. Михайлов, *Тез. докл. III Всерос. конгресса "Человек и лекарство"*, Фарммединфо, Москва, 1996, 13.
3. S.-I. Murahashi, H. Mitsui, T. Watanabe, S.-I. Zenki, *Tetrah. Lett.*, **24**, 1049 (1983).
4. D. St. C. Black, R. F. Crosier, C. V. Davis, *Synthesis*, 205 (1975).
5. J. Sims, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 5798 (1973).

**А. В. Варламов, К. Ф. Турчин^a, А. И. Чернышев,
Ф. И. Зубков, Т. Н. Борисова**

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: avarlamov@sci.pfu.edu.ru*

Поступило в редакцию 13.03.2000

^a*Центр по химии лекарственных средств —
Всероссийский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт,
Москва 119815
e-mail: turchin@drug.org.ru*

XTC. — 2000. — № 5. — С. 703

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ПРИ ФОРМИЛИРОВАНИИ ПО ВИЛЬСМЕЙЕРУ—ХААКУ ДИМЕТИЛАМИНОЗАМЕЩЕННЫХ 2,5-ДИАРИЛОКСАЗОЛОВ И 2,5-ДИАРИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Ключевые слова: 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы, 2,5-диариллоксадиазолы, диметиламинозамещенные, хиनाзолиновые соли, гетероциклизация, гидролиз, реакция Вильсмейера—Хаака.

При формилировании по Вильсмейеру—Хааку (нагревание с POCl_3 и ДМФА) 4-диметиламинотолуола [1] и 4-диметиламинозамещенных производных нафталевой кислоты [2] вместо ожидаемых формильных замещенных наблюдается гетероциклизация промежуточных аддуктов Вильсмейера и образование хиназолиновых солей.

Мы обнаружили, что в тех же условиях 2,5-ди(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол (1) образует хиназолиновую соль 2. В случае 5-(4-диметиламинофенил)-2-(4-нитрофенил)оксазола (3) наряду с гетероциклизацией наблюдается формилирование в свободное положение оксазольного кольца (соединение 4). В щелочной среде кватернизованный гетероцикл гидролизуется с образованием метиламинозамещенных 5 и 6. Метиленовая группа гетероцикла отщепляется при этом в виде молекулы формальдегида. 5-(4-Диметиламинофенил)-2-(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол (7) в указанных условиях дает четвертичную соль, которой на основании данных спектров ЯМР ^1H предположительно приписана структура индазолия 8. Щелочной гидролиз последней приводит к метиламинозамещенному 9.

1,3,3-Триметил-6-[5-(1,3,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-3-ий-6-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-3-ий дихлорид (2). Выход 60%, т. пл. 318—320 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 3.16 (12H, с, $2 \times \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$); 3.20 (6H, с, $2 \times \text{NCH}_3$); 4.78 (4H, с, $2 \times \text{CH}_2$); 4.84 (4H, с, $2 \times \text{CH}_2$); 7.14 (2H, д, $2 \times 2\text{-H}$); 7.87 (2H, с, $2 \times 1\text{-H}$); 8.00 (2H, д, $2 \times 3\text{-H}$). Найдено, %: N 17.12; Cl 14.41. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{OCl}_2$. Вычислено, %: N 17.11; Cl 14.46.

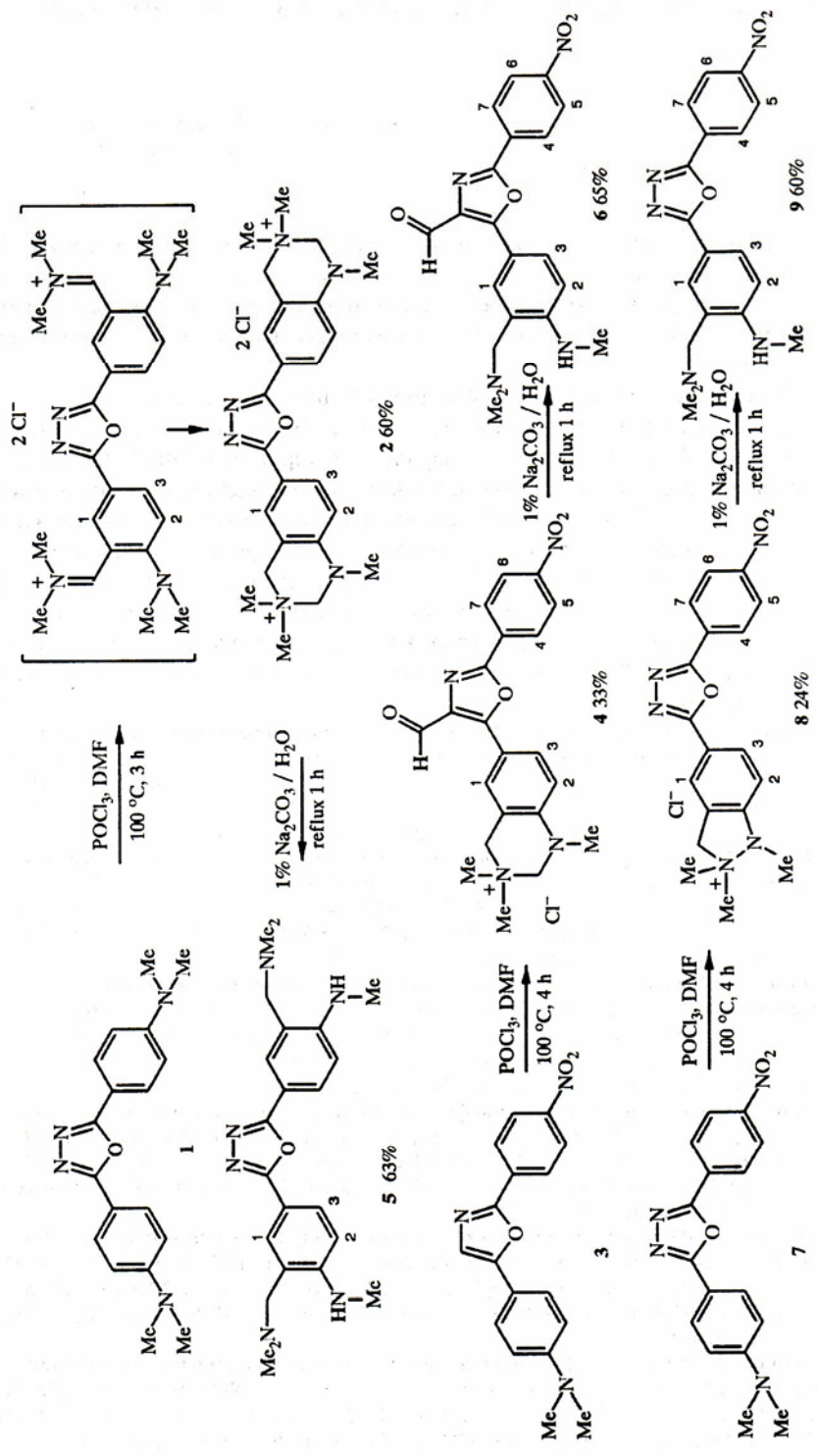
6-[4-Формил-2-(4-нитрофенил)-1,3-оксазол-5-ил]-1,3,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-3-ий хлорид (4). Выход 33%, т. пл. 273 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 3.17 (6H, с, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$); 3.21 (3H, с, NCH_3); 4.81 (2H, с, CH_2); 4.87 (2H, с, CH_2); 7.16 (1H, д, 2-H); 8.10 (1H, с, 1-H); 8.26 (1H, д, 3-H); 8.38 (2H, д, 4,7-H); 8.44 (2H, д, 5,6-H); 10.10 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 12.87; Cl 7.98. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}$. Вычислено, %: N 13.07; Cl 8.28.

N,N-Диметил-5-[5-(3-диметиламинометил-4-метиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-2-метиламинофенилметанамин (5). Выход 63%, т. пл. 183—184 °С (из смеси бензол—гексан, 1 : 1). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.17 (12H, с, $2 \times \text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.84 (6H, д, $2 \times \text{NHCH}_3$); 3.44 (4H, с, $2 \times \text{CH}_2$); 6.57 (2H, с, $2 \times \text{NH}$); 6.69 (2H, д, $2 \times 2\text{-H}$); 7.68 (2H, с, $2 \times 1\text{-H}$); 7.85 (2H, д, $2 \times 3\text{-H}$). Найдено, %: N 21.12. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: N 21.32.

5-(3-Диметиламинометил-4-метиламинофенил)-2-(4-нитрофенил)-1,3-оксазол-4-карбальдегид (6). Выход 65%, т. пл. 215—216 °С (из толуола). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.18 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.88 (3H, д, NHCH_3); 3.47 (2H, с, CH_2); 6.73 (1H, д, 2-H); 6.77 (1H, с, NH); 7.94 (1H, с, 1-H); 8.16 (1H, д, 3-H); 8.34 (2H, д, 4,7-H); 8.40 (2H, д, 5,6-H); 10.06 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 14.53. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{OCl}_2$. Вычислено, %: N 14.73.

1,2,2-Триметил-5-[5-(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-2,3-дигидро-1H-тиазол-2-ий хлорид (8). Выход 24%, т. пл. 257.5—258.5 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.77 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.86 (3H, с, NCH_3); 4.38 (2H, с, CH_2); 6.83 (1H, д, 2-H); 8.04 (1H, д, 3-H); 8.11 (1H, с, 1-H); 8.34 (2H, д, 4,7-H); 8.46 (2H, д, 5,6-H). Найдено, %: N 17.80; Cl 8.97. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cl}$. Вычислено, %: N 18.06; Cl 9.14.

N,N-Диметил-2-метиламино-5-[5-(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенилметанамин (9). Выход 60%, т. пл. 228—230 °С (из смеси толуол—гексан, 1 : 1). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 2.18 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.87 (3H, с, NHCH_3); 3.46 (2H, с, CH_2); 6.67 (1H, с, NH); 6.71 (1H, д, 2-H); 7.74 (1H, с, 1-H); 7.90 (1H, д, 3-H); 8.32 (2H, д, 4,7-H); 8.41 (2H, д, 5,6-H). Найдено, %: N 19.54. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: N 19.82.



Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Украины (грант № 0198U004256).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Krasovitskii, L. I. Kormilova, I. G. Ermolenko, L. D. Patsenker, V. N. Baumer, *Functional Materials*, **4**, 280 (1997).
2. O. Meth-Cohn, D. L. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1463 (1995).

Л. Д. Паценкер, И. Г. Ермоленко, И. А. Федюняева,
Н. А. Попова, Б. М. Красовицкий

Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001
e-mail: patsenker@isc.kharkov.com

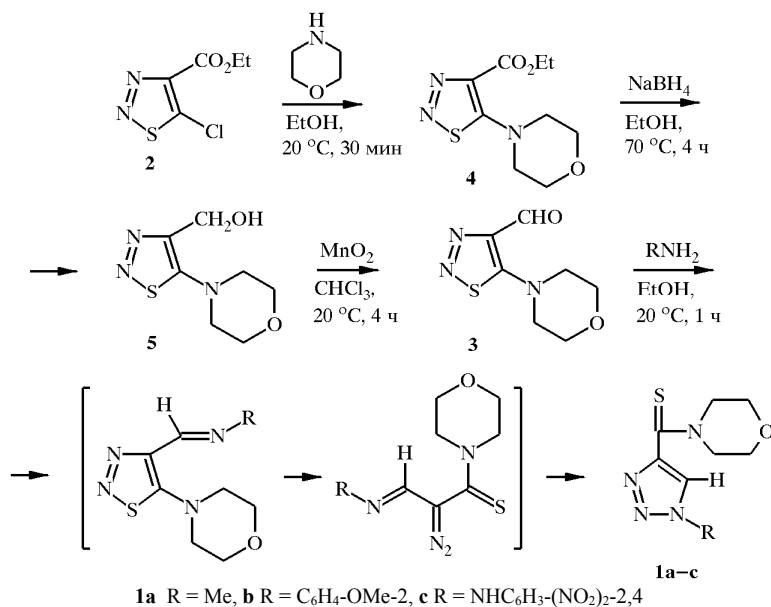
Поступило в редакцию 29.03.2000

ХГС. — 2000. — № 5. — С. 705

УДОБНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОТИОАМИДОВ

Ключевые слова: диазосоединения, 1,2,3-тиадиазол, перегруппировка Конфорта.

В данной работе мы представляем способ получения 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов **1** исходя из легко доступного [1] этилового эфира 5-хлоро-1,2,3-тиадиазол-4-карбоновой кислоты **2**.



Предложенный метод включает: нуклеофильное замещение атома хлора в положении 5 тиадиазольного кольца, восстановление сложноэфирной группы до гидроксиметильной боргидридом натрия, превращение спиртовой группы в альдегидную при окислении активным MnO_2 . Образующийся при этом альдегид **3** вступает далее в реакцию с различными аминами, что приводит к образованию нестабильного имина, который в результате перегруппировки Конфорта [2] превращается в 1-замещенный 4-морфолинотиокарбонил-1,2,3-триазол **1**.

1-Метил-1,2,3-триазол-4-карботиоморфолид (1a). Выход 50%. Т. пл. 114 °С (из спирта). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м. д.: 8.47 (1H, с, $C_{(5)}H$); 4.31 (2H, т, CH_2); 4.10 (2H, т, CH_2); 4.06 (3H, с, CH_3); 3.77 (2H, т, CH_2); 3.67 (2H, т, CH_2). ЯМР ^{13}C : 184.42 (C=S), 146.94 ($C_{(4)}$), 130.23 ($C_{(5)}$), 65.38 (CH_2), 64.82 (CH_2), 51.71 (CH_2), 49.12 (CH_2), 35.41 (CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 212 [M] $^+$ (25). Найдено, %: N 26.1; S 14.6. $C_8H_{12}N_4OS$. Вычислено, %: N 26.4; S 15.1.

1-(2-Метоксифенил)-1,2,3-триазол-4-карботиоморфолид (1b). Выход 53%. Т. пл. 160 °С (из спирта). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м. д.: 8.77 (1H, с, $C_{(5)}H$); 7.67 (1H, д. д, ArH); 7.55 (1H, д. д. д, ArH); 7.33 (1H, д. д. д, ArH); 7.16 (1H, д. д, ArH); 4.35 (2H, т, CH_2); 4.12 (2H, т, CH_2); 3.87 (3H, с, OCH_3); 3.79 (2H, т, CH_2); 3.71 (2H, т, CH_2). ЯМР ^{13}C : 185.14 (C=S), 151.60 (ArO), 147.66 ($C_{(4)}$), 131.11 (Ar), 130.33 ($C_{(5)}$), 125.70 (ArH), 125.00 (Ar), 120.84 (ArH), 113.04 (ArH), 66.37 (CH_2), 65.82 (CH_2), 56.20 (CH_3), 52.79 (CH_2), 50.09 (CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 304 [M] $^+$ (12). Найдено, %: N 18.5; S 10.5. $C_{14}H_{16}N_4O_2S$. Вычислено, %: N 18.4; S 10.5.

1-(2,4-Динитрофенил)амино-1,2,3-триазол-4-карботиоморфолид (1c). Выход 63%. Т. пл. 182 °С (из спирта). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м. д.: 11,8 (1H, с, NH); 8.92 (1H, д, ArH); 8.83 (1H, с, $C_{(5)}H$); 8.35 (1H, д. д, ArH); 6.46 (1H, д, ArH); 4.35 (2H, т, CH_2); 4.12 (2H, т, CH_2); 3.81 (2H, т, CH_2); 3.75 (2H, т, CH_2). Найдено, %: N 25.5; S 8.5. $C_{13}H_{13}N_7O_5S$. Вычислено, %: N 25.8; S 8.4.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 98-03-33045а и INTAS-98-0217.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Goerdeler, G. Gnad, *Chem. Ber.*, **99**, 1618 (1966).
2. G. L'abbe, E. Vanderstede, W. Dehaen, S. Toppet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1719 (1993).

**Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, В. С. Мокрушин,
А. В. Ткачев^а, В. А. Бакулев**

*Уральский государственный
технический университет,
Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: morzherin@htf.ustu.ru*

Поступило в редакцию 20.04.2000

*^аНовосибирский институт
органической химии,
Новосибирск 630090, Россия
e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru*

ХГС. — 2000. — № 5. — С. 707