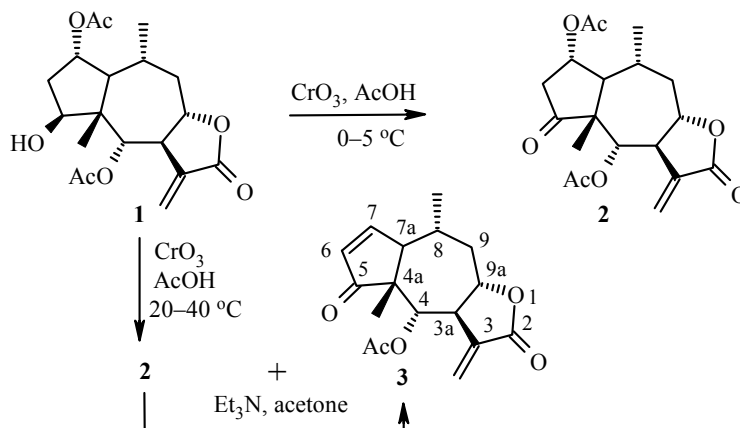


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОКИСЛЕНИЕ БРИТАНИНА

Ключевые слова: сесквитерпеновые лактоны, британин, бигеловин, окисление.

Продукты окисления сесквитерпенового лактона британина (**1**) из *Inula britannica* L. представляют существенный интерес как исходные при получении целого спектра физиологически активных веществ [1]. Между тем литературные данные по его окислению не однозначны. В одинаковых условиях, действуя на лактон **1** оксидами хрома, получали дегидробританин (**2**) [2] или бигеловин (**3**) [3]. Мы исследовали эту реакцию и установили, что образование соединений **2** и **3** контролируется температурным режимом реакции. Окисление лактона **1** CrO₃ в уксусной кислоте при температуре реакции 0–5 °С количественно приводит к дегидропроизводному **2**, при повышении температуры до 20–40 °С всегда образуются смеси соединений **2** и **3**. Полученные данные подтверждены ВЭЖХ анализом (колонка 4×250 мм, заполнена 5 мкм Диасорб 130 С16/Т, элюент градиент ацетонитрила в воде, детектирование — УФ 254 нм) и спектрами ЯМР ¹Н выделенных соединений и реакционных смесей. Так, интенсивное перемешивание эквимольных количеств британина и CrO₃ в AcOH при 20 °С в течение 3 ч приводит к смеси (1 : 1) соединений **2** и **3**, причем содержание последнего при увеличении продолжительности процесса возрастает незначительно. Лактон **3** образуется количественно только при дегидроацетилировании соединения **2** под действием оснований.



4-Ацетокси-3,3а,4,4а,7а,8,9,9а-октагидро-4а,8-диметил-3-метиленазулено[6,5-*b*]фуран-2,5-дион (бигеловин, 3). К раствору 200 мг (0.55 ммоль) лактона **1** в 3 мл уксусной кислоты добавляют небольшими порциями 54.6 мг (0.55 ммоль) CrO_3 . Смесь интенсивно перемешивают при 20 °С в течение 3 ч, разбавляют 15 мл воды и экстрагируют (5×10 мл) хлороформом. Экстракт сушат над Na_2SO_4 и упаривают в вакууме. Остаток кипятят 2 ч в 10 мл ацетона, содержащего 0.42 г (4.1 ммоль) триэтиламина. Продукт окисления очищают на силикагеле, элюент гексан—ацетон, 2 : 1. Получают 157 мг (94%) бигеловина. Т. пл. 191–192 °С; по данным [4], т. пл. 190–191 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.2 (3H, с, 4а- CH_3); 1.3 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, 8- CH_3); 1.54 (1H, к, $J = 11.8$ Гц, 9-Н); 1.95 (3H, с, CH_3CO); 2.03 (1H, м, 9-Н); 2.58 (1H, м, 8-Н); 3.05 (2H, м, 3а-Н и 7а-Н); 4.6 (1H, д. д. д, $J_1 = 11.6$, $J_2 = 10.5$, $J_3 = 3.0$ Гц, 9а-Н); 5.58 (1H, д, $J = 7.5$ Гц, 4-Н); 5.9 (1H, д, $J = 3.1$ Гц, $\text{CH}_2=$); 6.1 (1H, д. д, $J_1 = 6.0$, $J_2 = 2.9$ Гц, 6-Н); 6.2 (1H, д, $J = 3.5$ Гц, $\text{CH}_2=$); 7.7 (1H, д. д, $J_1 = 6.0$, $J_2 = 1.8$ Гц, 7-Н). Найдено, %: С 66.64; Н 6.22. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 67.11; Н 6.58.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. G. Klochkov, S. E. Tkachenko, A. N. Pushin, E. G. Kiseleva, V. M. Pavlova, *XIV Intern. Symp. Medicinal Chemistry*. Maastricht, 1996.
2. П. В. Чугунов, В. И. Шейченко, А. И. Баньковский, К. С. Рыбалко, *ХПС*, № 3, 276 (1971).
3. К. А. Джазин, С. М. Адкенов, *ХПС*, № 5, 712 (1996).
4. В. А. Parker, Т. А. Geissman, *J. Org. Chem.*, **27**, 4127 (1962).

А. К. Устинов, С. Г. Клочков, С. Е. Ткаченко

Институт физиологически активных
веществ РАН, Черноголовка 142432, Россия
e-mail: tkach@ipac.ac.ru

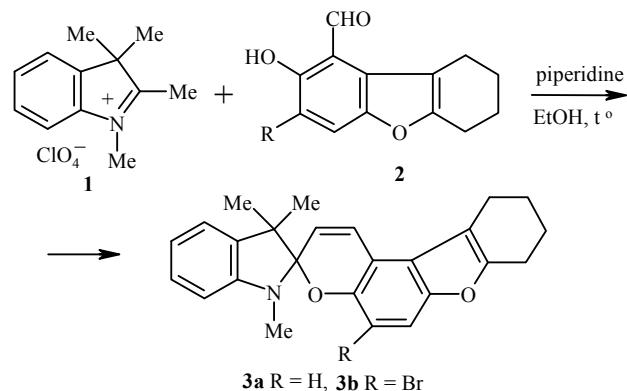
Поступило в редакцию 28.03.2000

НОВЫЕ ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЙ ФУРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Ключевые слова: индолиноспиропираны, фурановый фрагмент, фотохромизм.

Влияние заместителей на фотохромные свойства спиропиранов в основном изучалось на соединениях, содержащих различные π -акцепторные заместители [1]. Исследование влияния π -донорных заместителей, не отличающихся достаточным разнообразием, представляет несомненный интерес, так как 1,3,3-триметил-6'-гидроксиспиро(индолино-2,2'-[2Н]-бензопиран) [2], а также индолиноспиропираны, содержащие метоксигруппу в 2Н-хроменовом фрагменте [3], проявляют фотохромные свойства в твердой фазе.

Оригинальной заменой π -донорной метоксигруппы в положении 6' спиропирана является конденсированный фурановый фрагмент:



Спиропираны **3** получены непродолжительным кипячением в спирте эквимолекулярных количеств перхлората 1,2,3,3-тетраметиллиндоленилия, соответствующего альдегида **2** и пиперидина.

Соединение 3a. Т. пл. 164–165 °С (из спирта), выход 74%. Найдено, %: С 80.71; Н 6.82; N 3.68. $C_{25}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 80.83; Н 6.73; N 3.77.

Соединение 3b. Т. пл. 158 °С (из спирта), выход 81%. Найдено, %: С 66,5; Н 5,46; Br 17,43; N 2,94. $C_{25}H_{24}BrNO_2$. Вычислено, %: С 66.67; Н 5.33; Br 17.74; N 3.11.

ИК спектры (тонкий слой), ν , cm^{-1} , содержат полосы поглощения, характерные для колебаний связи С=С пиранового цикла: **3a** — 1647, 1627, 1600 и **3b** — 1644, 1616, 1600. В спектрах ЯМР 1H ($CDCl_3$) спирохроменов **3** сигналы *гем*-диметильных групп индолинового фрагмента вследствие акомпланарности молекулы наблюдаются раздельно (1.18 и 1.33 м. д. для соединения **3a**; 1.19 и 1.33 м. д. для соединения **3b**). Дублетный сигнал протона в положении 3' пиранового цикла (5.68 м. д., $J_{CH=CH} = 8.5$ Гц для соединения **3a** и 5.70 м. д., $J_{CH=CH} = 8.2$ Гц для соединения **3b**) соответствует *цис*-конфигурации винильного фрагмента (спектрометр Varian Unity 300). УФ спектры (толуол), λ_{max} , нм (lg ϵ): **3a** — 304 (4.26), 352 (3.50); **3b** — 301 (4.28), 385 (3.71). Максимумы длинноволновых полос поглощения фотоиндуцированных форм (облучение лампой ДРШ-250 со светофильтром 365 нм в стационарном режиме, 77 К, $C \sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в смеси изопентан—изопропанол, 5:2) регистрируются в электронных спектрах при 546, 587, 627 (соединение **3a**) и 483, 592, 625 нм (соединение **3b**).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 00-03-32415 и 00-03-81135 Бел 2000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Photochromism. Molecules and systems*, Ed. H. Duerr and H. Bouas-Laurent, Amsterdam, Elsevier, 1990, 1068.
2. T. Yoshida, A. Morinaka, N. Funakoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, N 6, 437 (1986).
3. P. L. Foris, US Pat. 3346385; *РЖХим.*, 11Н688 (1969).

Б. С. Лукьянов, Е. Н. Шепеленко, В. А. Брень, А. О. Буланов

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии РГУ,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru

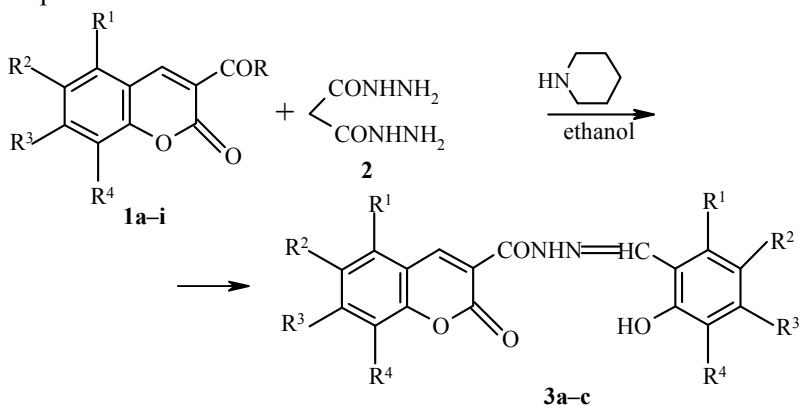
Поступило в редакцию 23.05.2000

ХГС. — 2000. — № 7. — С. 987

ONE-POT СИНТЕЗ N-(КУМАРИНОИЛ-3)-N'-(САЛИЦИЛИДЕН)-ГИДРАЗИНОВ ИЗ 3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ(АЦИЛ)КУМАРИНОВ

Ключевые слова: реакция Михаэля, 3-этоксикарбонил(ацил)кумарины, дигидразид малоновой кислоты, N'-салицилиденпроизводные кумарин-3-карбоновой кислоты, раскрытие лактонного кольца.

Ранее мы установили, что взаимодействие 3-этоксикарбонил(ацил)-кумаринов с цианоацетилгидразином и его N-производными в условиях реакции Михаэля приводит к получению 3-цианкумаринов [1, 2]. В развитие этих работ в аналогичных условиях (этанол, 70–75 °С, каталитические количества пиперидина) изучена реакция 3-этоксикарбонил-, 3-ацетил- и 3-бензоилкумаринов **1a–c**, а также их 6-метил- и 6(8)-метоксизамещенных **1d–i** с дигидразидом малоновой кислоты **2**. Установлено, что в результате этой реакции образуются N'-салицилиденпроизводные гидразида кумарин-3-карбоновой кислоты **3a–c**.



1a R = OC₂H₅, R¹⁻⁴ = H; **1b** R = CH₃, R¹⁻⁴ = H; **1c** R = C₆H₅, R¹⁻⁴ = H; **1d** R = OC₂H₅, R³ = CH₃, R^{1,2,4} = H; **1e** R = R² = CH₃, R^{1,3,4} = H; **1f** R = C₆H₅, R² = CH₃, R^{1,3,4} = H; **1g** R = OC₂H₅, R⁴ = OCH₃, R^{1,2,3} = H; **1h** R = CH₃, R⁴ = OCH₃, R^{1,2,3} = H; **1i** R = C₆H₅, R⁴ = OCH₃, R^{1,2,3} = H; **3a** R¹⁻⁴ = H; **3b** R² = CH₃, R^{1,2,3} = H; **3c** R⁴ = OCH₃, R^{1,2,3} = H

Спектральные характеристики (данные ИК, ЯМР ¹H и масс-спектров), а также данные элементного анализа не противоречат предложенному для соединений **3a–c** строению. Сравнение свойств соединения **3a** со свойствами вещества, синтезированного реакцией салицилового альдегида с цианоацетилгидразином с последующим кислотным гидролизом [3], для которого доказана структура N-(кумариноил-3)-N'-(салицилиден)гидразина, показало их полную идентичность (по отсутствию депрессии температуры плавления смешанной пробы, идентичности ИК и спектров ЯМР ¹H).

Образование соединений **3a–c** можно рассматривать как результат взаимодействия образующегося первоначально гидразида кумарин-3-карбоновой кислоты с исходным кумарином по положению 4, последующим раскрытием лактонного кольца образовавшегося производного 3,4-дигидрокумарина и, наконец, отщеплением молекулы малонового эфира или соответствующего β-кетоэфира в зависимости от строения исходного кумарина.

Соединения **3a–c** — высокоплавкие, мелкокристаллические вещества светло-желтого цвета, устойчивые при хранении. Приведены: соединение, т. пл. (°С), средний выход, %, M⁺ (по данным масс-спектров): **3a**, 294–296 (из ДМФА), 43, M⁺ 308, вычислено для C₁₇H₁₂N₂O₄ — 308; **3b**, 292–294 (из

ДМФА), 65, M^+ 336, вычислено для $C_{19}H_{16}N_2O_4$ — 336; **3с**, 270–272 (из ДМФА), 56, M^+ 368, вычислено для $C_{19}H_{16}N_2O_6$ — 368.

Обнаруженное превращение кумаринов **1a–i**, замещенных по положению 3 электроноакцепторными группами, в производные гидразида кумарин-3-карбоновой кислоты является еще одним примером перегруппировки, аналогичной той, которая протекает при получении 3-цианокумаринов по методу, описанному нами ранее [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. П. Немерюк, В. Д. Димитрова, А. Л. Седов, В. Ф. Травень, ХГС, №10, 1417 (1997).
2. V. F. Traven, V. D. Dimitrova, A. L. Sedov, R. V. Rozhkov, M. P. Nemeryuk, M. R. Salem, E. A. Carbery, *Heterocycl. Commun.*, **4**, 33 (1998).
3. C. N. O' Callaghan, *J. Chem. Soc., Sec. C*, 207 (1971).

**М. П. Немерюк, В. Д. Димитрова, А. Л. Седов^а,
О. С. Анисимова^а, В. Ф. Травень**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва 125047

Поступило в редакцию 10.03.2000

*^аЦентр по химии лекарственных средств (ЦХЛС-ВНИХФИ), Москва 119815
e-mail: sedov@drag.org.ru*

ХГС. – 2000. — № 7. — С. 989

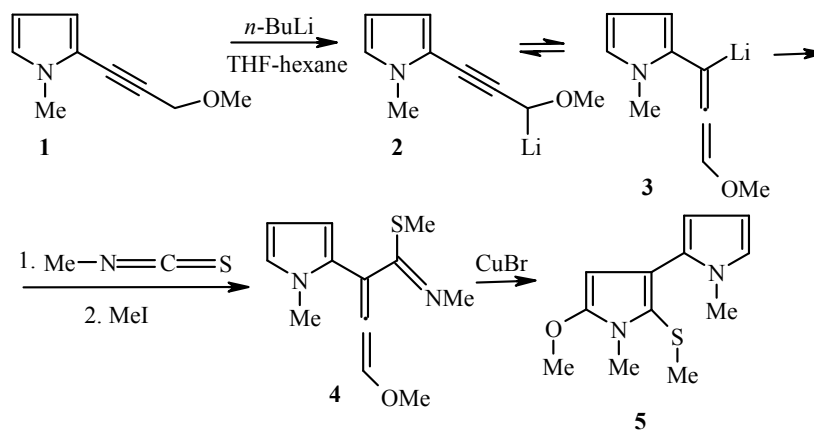
СИНТЕЗ

5-АЛКОКСИ-2-(АЛКИЛТИО)-3-(ПИРРОЛ-2-ИЛ)ПИРРОЛОВ

Ключевые слова: 5-алкокси-2-(алкилтио)-3-(пиррол-2-ил)пирролы, изотиоцианаты, 2-(3-метоксипроп-1-инил)-1-метилпиррол.

Нами найден принципиально новый общий подход к одnoreакторной сборке 1,2,3,5-тетразамещенного пиррольного ядра из литиированных 2-алкиниловых эфиров и изотиоцианатов [1], обеспечивающий простой выход к пирролам с редкими заместителями — алкокси- и алкилтиогруппами, например 3-(пиррол-2-ил)пирролам типа **5**. Предшествующий пирролу **5** азатриен **4** получают последовательным присоединением к литиированному бутиллитием 2-(3-метоксипроп-1-инил)-1-метилпирролу (**1**) (интермедиаты **2**, **3**) сначала метилизотиоцианата, а затем метилированием аддукта метилиодидом. Завершающую стадию реакции проводят в присутствии каталитических количеств CuVg [1, 2]. Выход пиррола **5** ~70%.

2-(3-Метоксипроп-1-инил)-1-метилпиррол (1). Раствор 27 г (0.13 моль) 2-иодо-1-метилпиррола (получен по методу [3]), 0.5 г $PdCl_2(PPh_3)_2$ и 0.5 г Ph_3P в 20 мл диизопропиламина нагревают в атмосфере азота при 40 °С в течение нескольких минут. Добавляют сначала 11 г (0.16 моль) 3-метоксипроп-1-ина, затем 0.3 г CuVg и 1.5 г LiVg в 7 мл ТГФ при 20 °С. После ~10 мин перемешивания реакционную смесь обрабатывают водой. Водный слой экстрагируют эфиром. Объединенную органическую фракцию после осушивания $MgSO_4$ дважды пропускают через колонку с нейтральной Al_2O_3 , удаляют растворитель и перегоняют. Получают 16.5 г (85%) пиррола **1**, ~100% чистоты (ГЖХ), т. кип. ~100 °С/ 0.8 мм рт. ст. Спектр ЯМР 1H (90 МГц, CCl_4), δ , м.д.: 6.50 (1H, м, CH=), 6.30 (1H, д.д, CH=), 5.95 (1H, д.д, CH=), 4.25 (2H, с, OCH₂), 3.60 (3H, с, OMe), 3.35 (3H, с, NMe).



5-Метокси-1-метил-3-(1-метилпиррол-2-ил)-2-(метилтио)пиррол (5). К охлажденному до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 4.5 г (0.03 моль) пиррола **1** в 50 мл ТГФ и 20 мл эфира в атмосфере азота добавляют раствор *n*-BuLi (0.037 моль) в 23 мл гексана. После того как температура реакционной смеси поднялась до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ее снова охлаждают до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и быстро добавляют раствор 2.2 г (0.03 моль) метилизотиоцианата в 15 мл ТГФ. После повышения температуры реакционной смеси до $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ к ней добавляют 10 г (0.07 моль) MeI и затем (при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$) 0.7 г CuBr. После 30 мин перемешивания при $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ к реакционной смеси добавляют ~ 200 мл насыщенного раствора NH_4Cl с $\sim 10\%$ NaCN, перемешивают 10 мин и разделяют слои. Водный слой экстрагируют эфиром и пентаном. Объединенную органическую фракцию сушат K_2CO_3 , раствор пропускают через колонку с нейтральной Al_2O_3 , удаляют растворитель и перегоняют. Получают 5 г (70%) пиррола **5**, 99% чистоты (ГЖХ), т. кип. $140\text{--}145\text{ }^{\circ}\text{C}/\sim 0.5$ мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 6.71 (1H, т, CH=), 6.21 (2H, м, 2 CH=), 5.40 (1H, с, CH=), 3.87 (3H, с, OMe), 3.62 (3H, с, NMe), 3.58 (3H, с, NMe), 2.15 (3H, с, SMe). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 149.24, 128.83, 121.71, 120.01, 113.18, 108.74, 106.98, 86.02, 57.18 (OMe), 34.54 (NMe), 28.52 (NMe), 20.88 (SMe). Найдено, %: C 60.79; H 6.75; N 11.91; S 13.50. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 60.98; H 6.82; N 11.85; S 13.57.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. A. Nedolya, *Thesis of Utrecht University*, The Netherlands, 1999.
2. N. A. Nedolya, L. Brandsma, O. A. Tarasova, H. D. Verkruijse, B. A. Trofimov, *Tetrah. Lett.*, **39**, 2409 (1998).
3. L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruijse, *Application of Transition Metal Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin etc., 34 (1998).

Л. Брандсма, Н. А. Недоля^а, Х. Д. Веркрюйссе, Б. А. Трофимов^а

*Utrecht University 3584 CH Utrecht,
The Netherlands
e-mail: l.brandsma@chem.uu.nl*

Поступило в редакцию 03.06.20

^а*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: nina@irioch.irk.ru*

ХГС. – 2000. — № 7. — С. 990

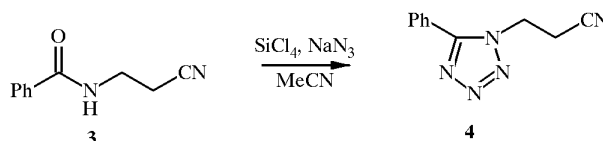
ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ ТЕТРАХЛОРСИЛАН—АЗИД НАТРИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ТЕТРАЗОЛОВ ИЗ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: тетразол, тетрахлорсилан, азидирование.

Для синтеза тетразолов предложена перспективная азидирующая система тетрахлорсилан—азид натрия. С ее помощью удалось получить NH-незамещенные тетразолы из первичных амидов карбоновых кислот с выходом 76—94% [1]. Применение этой системы для азидирования амида (5-фенилтетразол-2-ил)уксусной кислоты (**1**) позволило получить соответствующий дитетразол **2**.



Основываясь на предложенном в работе [1] механизме реакции и предположив, что в качестве субстрата можно использовать вторичные амиды, мы доказали возможность образования 1,5-дизамещенных тетразолов при взаимодействии вторичных амидов с системой тетрахлорсилан—азид натрия. N-(2-Цианоэтил)бензамид (**3**) взаимодействует с указанной системой с образованием 1-(2-цианоэтил)-5-фенилтетразола (**4**).



По-видимому, вторичные амиды менее реакционноспособны в отношении данной азидирующей системы, чем первичные, так как для завершения процесса потребовалось значительно большее время.

5-(5-Фенилтетразол-2-ил)метилтетразол (2). Раствор амида **1** (2.03 г, 0.01 моль), тетрахлорсилана (1.70 г, 0.01 моль) и азид натрия (1.95 г, 0.03 моль) в 20 мл сухого ацетонитрила кипятят при перемешивании, исключая доступ влаги воздуха, в течение 3 ч (ТСХ контроль). Реакционную массу выливают в холодный водный раствор карбоната натрия, выпавший осадок кремниевой кислоты отфильтровывают, к фильтрату добавляют 2.07 г (0.01 моль) нитрита натрия и медленно подкисляют раствор конц. HCl до pH 2. Образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного этанола. Получают 1.70 г (71%) дитетразола **2**. Т. пл. 145 °С. По данным [2], т. пл. 147.5—148 °С. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆), δ, м. д.: 6.52 (2H, с, CH₂); 7.54—8.12 (5H, м, Ph); 14.71 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 46.1 (CH₂), 126.2, 126.8, 128.7, 130.3 (Ph), 153.5 (CN₄), 165.0 (PhCN₄). Найдено, %: С 47.43; Н 3.67; N 49.41. С₉H₈N₈. Вычислено, %: С 47.37; Н 3.53; N 49.10.

1-(2-Цианоэтил)-5-фенилтетразол (4). Раствор амида **3** (1.74 г, 0.01 моль), тетрахлорсилана (2.55 г, 0.015 моль) и азид натрия (2.60 г, 0.04 моль) в 50 мл сухого ацетонитрила кипятят при перемешивании, исключая доступ влаги воздуха, в течение 15 ч (ТСХ контроль). Реакционную массу выливают в холодный водный раствор карбоната натрия. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном (2×50 мл), ацетоновый фильтрат упаривают. Остаток перекристаллизовывают из водного ацетона. Получают 0.70 г (35%) тетразола **4**. Т. пл. 79—80 °С. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆), δ, м. д.: 3.32 (2H, т, J = 6.6 Гц, CH₂CN); 4.93 (2H, т, J = 6.6 Гц, CH₂CH₂CN); 7.66—7.87 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ¹³C: 18.3 (CH₂CN); 44.1 (CH₂CH₂CN); 117.3 (CN); 124.5, 129.5, 129.7, 131.7 (Ph); 155.1

(CN₄). Найдено, %: С 60.87; Н 4.10; N 35.84. С₁₀Н₉N₅. Вычислено, %: С 60.29; Н 4.55; N 35.15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.-А. S. El-Ahl, S. S. Elmorsy, A. H. Elbeheery, F. A. Amer, *Tetrah. Lett.*, **38**, 1257 (1997).
2. С. Р. Бузилова, Ю. В. Брехов, А. В. Афонин, Г. А. Гареев, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **25**, 1524 (1989).

К. А. Есиков, В. Ю. Зубарев, А. А. Малин, В. А. Островский

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет),
Санкт-Петербург 198013, Россия
e-mail: kirill.esikov@mail.ru

Поступило в редакцию 23.03.2000

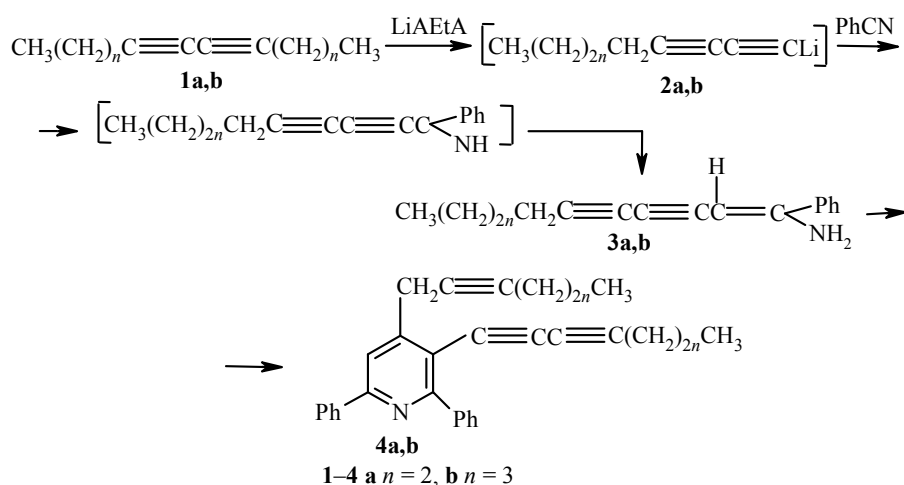
ХГС. – 2000. — № 7. — С. 992

ОБРАЗОВАНИЕ 3-(1,3-ДИИНИЛ)-4-(2-ИНИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ В РЕАКЦИЯХ 1-ЛИТИО-1,3-ДИИНОВ С БЕНЗОНИТРИЛОМ

Ключевые слова: бензонитрил, диацетиленовые енамины, 3-(1,3-диинил)-4-(2-инил)пиридины, 1-лито-1,3-диины.

При исследовании реакции 1-лито-1,3-диinov с бензонитрилом мы обнаружили, что образующиеся диацетиленовые енамины циклизуются, давая 3-(1,3-диинил)-4-(2-инил)замещенные пиридины.

1-Лито-1,3-диины **2** были получены при действии трехкратного избытка 2-аминоэтилаида лития (LiAEtA) на дизамещенные ацетилены **1** и использованы *in situ* в последующих реакциях с бензонитрилом. Первая



стадия — реакция «ацетиленовой молнии» проходит за 10 мин при 16–18 °С в смеси растворителей ТГФ–бензол–гексан, 1 : 1 : 1, и концентрации амида 1.4 моль/л. После завершения первой стадии в реакционную смесь добавляют раствор бензонитрила в ТГФ и перемешивают при комнатной температуре. По данным ТСХ реакционной смеси, вторая стадия проходит в течение 1–1.5 ч.

В условиях реакции первоначально образующийся имин изомеризуется в присутствии основания и превращается в диацетиленовый енамин.

(*Z*)-1-Фенилундец-1-ен-3,5-диинамин (**3a**) был выделен в реакции с 1-литодека-1,3-дином (**2a**) с выходом 60% в расчете на исходный дека-4,6-диин (**1a**). Присутствие аминогруппы в соединении **3a** подтверждается наличием двух полос в ИК спектре в области 3380–3490 см⁻¹. В спектре ЯМР ¹H в сильнополюной области обнаруживаются сигналы протонов алкильного заместителя: двухпротонный триплет при 2.37 м. д. (2H, *J* = 7 Гц) отвечает протонам метиленовой группы в α-положении к тройным связям, синглет при 4.58 и уширенный синглет при 5.12 м. д. относятся к протону при двойной связи и протонам аминогруппы соответственно. В слабом поле присутствуют сигналы протонов фенильного кольца. Спектр ЯМР ¹³C показал наличие 5 сигналов атомов углерода в алкильном заместителе, что указывает на смещение тройных связей на одну метиленовую группу по сравнению с сигналами в спектре соединения **2a**, сигналы при 66.2, 75.0, 79.7, 85.7 м. д. соответствуют *sp*-гибридизованным атомам двух тройных связей. В слабом поле присутствуют сигналы углеродных атомов фенильного кольца и сигналы атомов углерода двойной связи енаминного фрагмента (74.4, 158.2 м. д.).

В реакции 1-литодека-1,3-диина с бензонитрилом выделить енамин **3b** в индивидуальном виде не удалось, поскольку при хроматографическом разделении на силикагеле он превращался в 4-(дец-2-инил)-3-(ундека-1,3-диинил)-2,6-дифенилпиридини (**4b**), структура и состав которого были установлены на основании данных ИК спектров, спектров ЯМР (¹H, ¹³C, ¹³C DEPT), а также масс-спектров (*M*⁺ 513) и данных элементного анализа на С, Н, N. Выход соединения **4b** составил 74% в расчете на исходное соединение **1b**. Зафиксировать образование промежуточного продукта реакции — енамина **3b** удалось с помощью ИК спектров и спектров ЯМР ¹H реакционной смеси до выделения.

Енамин **3a** в присутствии следов HCl количественно превращается в аналогично замещенный 3-(нона-1,3-диинил)-4-(окт-2-инил)-2,6-дифенилпиридин (**4a**), который был также полностью охарактеризован спектральными данными. В спектрах ЯМР ¹H полученных пиридинов наблюдаются триплетные сигналы протонов двух метиленовых групп, соседних с тройной связью в области 2.3–2.4 м. д., синглет протонов метиленовой группы, находящейся между тройной связью и пиридиновым циклом в области 3.8–3.9 м. д., в слабом поле наблюдаются сигналы протонов двух фенильных колец и синглет протона пиридинового ядра при 8.05 м. д. В спектре ЯМР ¹³C сигналы 6 *sp*-гибридизованных атомов углерода подтверждают наличие трех тройных связей. В слабом поле присутствуют сигналы атомов углерода двух фенильных колец и сигналы атомов углерода пиридинового цикла (114.7, 117.7, 152.5, 155.6, 161.0 м. д.)

Данный метод позволяет получать 3-(алка-1,3-диинил)-4-(алка-2-инил)-замещенные пиридины с хорошими препаративными выходами в одну стадию из простейших доступных исходных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 98-03-32744 и INTAS № 97-31999.

И. А. Балова, С. Н. Морозкина

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург 198904, Россия
e-mail: chair@org.chem.lgu.spb.su

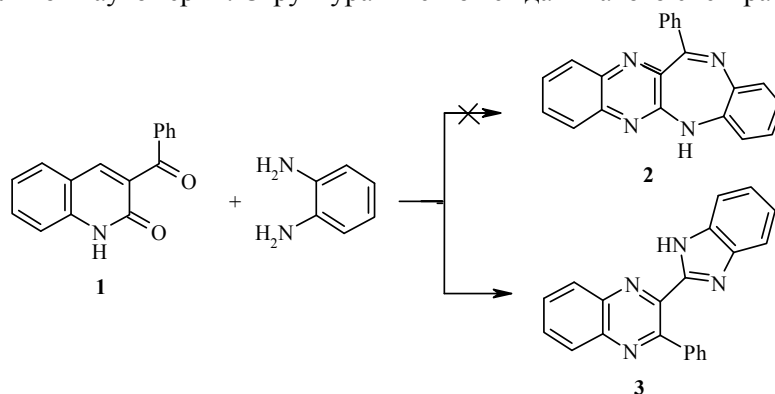
Поступило в редакцию 15.06.2000

ХГС. – 2000. — № 7. — С. 993

НЕОЖИДАННАЯ ХИНОКСАЛИНО-БЕНЗИМИДАЗОЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Ключевые слова: 2-бензимидазол-3-фенилхиноксалин, хиноксаино-бензимидазольная перегруппировка.

Мы нашли, что при взаимодействии *o*-фенилендиамина с 3-бензоил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалином (**1**) в кипящей уксусной кислоте происходит отщепление двух молей воды, но образующееся соединение состава $C_{21}H_{14}N_4$ является не ожидаемым хиноксаинобензодиазепином (**2**), а его структурным изомером — 2-бензимидазол-3-фенилхиноксалином (**3**). Об этом свидетельствуют результаты исследования его структуры комплексом спектральных методов, в частности то, что в спектре ЯМР ^{13}C имеется 19 сигналов от 21 ядра углерода, и при этом 6 из них, относящихся к бензофрагменту бензимидазольной системы, проявляются в виде уширенных синглетов, обусловленных наличием бензимидазольной таутомерии. Структура **2** не может дать такого спектра ЯМР ^{13}C .



Строение соединения **3** подтверждено и методом РСА (результаты будут опубликованы отдельно).

Мы полагаем, что в структуре **3** атомом C₍₂₎ бензимидазольного цикла является атом C₍₂₎ исходного хиноксалинона **1** и что в ходе реакции происходит хиноксалино-бензимидазольная перегруппировка, построение же нового хиноксалинового цикла идет за счет *o*-фенилендиамин, а также кетонного и иминного атомов углерода бензоилхиноксалинона **1**.

2-(2'-Бензимидазол)-3-фенилхиноксалин (3). Раствор 1.20 г (4.80 ммоль) бензоилхиноксалинона **1** и 0.60 г (5.55 ммоль) *o*-фенилендиамина кипятят 2 ч в 12 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь охлаждают, выливают в воду, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой (2×10 мл) и *i*-PrOH (2×5 мл). Получают 1.52 г (97%). Т. пл. 301–303 °С (ДМСО). ИК спектр (в тонком слое вазелинового масла): 700, 755, 770, 960, 1095, 1220, 1415, 1480, 3000–3300 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д.: 7.19–7.64 (9H, м, Ph, хиноксалин); 7.87–8.25 (4H, м, бензимидазол); 13.24 (1H, с, HN). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (ДМСО + ацетон-d₆, 9:1), δ, м. д.: бензимидазольный фрагмент — 112.05, 118.87, 122.12, 123.49, 134.58, 143.25 (6 уш. с, C_(3a), C₍₄₎, C₍₆₎, C₍₇₎, C_(7a), 149.57 (с, C₍₂₎); фенил—127.72 (д. д, *J* = 159.2, 7.4 Гц, *m*-C_{Ph}); 129.13 (д. д. д, 160.6, 7.3, 1.2 Гц, *p*-C_{Ph}); 129.50 (д, 160.5 Гц, *o*-C_{Ph}); 138.82 (д. д, *J* = 8.4, 7.6 Гц, *ipso*-C_{Ph}); хиноксалиновый фрагмент — 128.82 и 128.89 (2 д, *J* = 163.9 и 162.7 Гц, C₍₆₎ и C₍₇₎); 130.84 и 131.40 (2 д. д, *J* = 162.5, 8.3 и 161.9, 8.1 Гц, C₍₅₎ и C₍₈₎); 138.98 и 141.21 (2м, C_(4a) и C_(8a)); 143.95 (с, C₍₂₎); 152.50 (с, C₍₃₎). Найдено, %: С 78.60; Н 4.27; N 17.46. C₂₁H₁₄N₄. Вычислено, %: С 78.24; Н 4.38; N 17.38.

А. А. Калинин, В. А. Мамедов, Я. А. Левин

*Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН,
Казань 420088, Россия*

Поступило в редакцию 22.12.99

e-mail: mamedov@iopc.kcn.ru

ХГС. – 2000. — № 7. — С. 995