

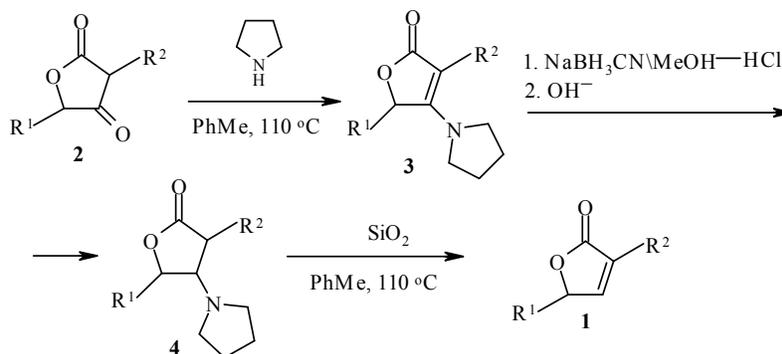
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА $\Delta^{\alpha,\beta}$ -БУТЕНОЛИДОВ.
ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 3-(6-КАРБОМЕТОКСИГЕКСИЛ)-5-
МЕТИЛФУРАН-2(5Н)-ОНА – СИНТОНА
ДЛЯ 10-ОКСАПРОСТАНОИДОВ**

Ключевые слова: замещенные фуран-2(5Н)-оны.

Разработка эффективных методов синтеза 2(5Н)-фуранонов ($\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов) имеет большую практическую ценность. $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Бутенолиды являются структурными компонентами ряда природных продуктов, таких, как ацетогенины, муконолактоны и др. [1–4]. 2(5Н)-Фураноны оказались удобными полупродуктами в синтезе природных соединений и их аналогов, содержащих в своей структуре γ -бутиролактонный цикл, в том числе биологически активных гетероаналогов простагландинов – 10-оксапростаноидов [5, 6].

В ходе исследований по синтезу простаноидов на основе тетроновых кислот мы разработали эффективный метод синтеза 3-(6-карбометоксигексил)-5-метилфуран-2(5Н)-она (**1a**) – синтона для 11-дезоксигексил-11-метил-10-оксапростаноидов, содержащего сформированную природную α -цепь простагландина. Предлагаемый подход к синтезу 2(5Н)-фуранонов основан на реакции избирательного восстановления получаемых из 3-алкилтетроновых кислот **2** енаминов **3** и представляет собой новый общий препаративный метод получения 3-алкил- и 3,5-диалкил-2(5Н)-фуранонов из соответствующих 3-алкил- и 3,5-диалкилтетроновых кислот, в том числе в виде энантимерно чистых продуктов.



1a $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = (\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{Me}$

Енаминолактон **3**, получаемый с выходом 80–90% из соответствующей тетроновой кислоты **2** при взаимодействии с 1.2 экв. пирролидина, восстанавливается цианоборгидридом натрия в метанольном растворе HCl. Нами найдено, что образующийся в результате восстановления аминалактон **4** при очистке на колонке с силикагелем частично претерпевает ретромихаэлевское отщепление пирролидина с образованием 2(5H)-фуранона **1**. Если смесь продуктов восстановления без предварительной очистки кипятить в толуоле в присутствии силикагеля, то целевой 2(5H)-фуранон **1** образуется с выходом 55–75% (в расчете на **3**).

3-(6-Карбометоксигексил)-5-метил-4N-пирролидинофуран-2(5H)-он (3). К суспензии 1 ммоль тетроновой кислоты **2** (синтез исходной кислоты **2** осуществлен нами из кислоты Мельдрума по модифицированной схеме [7]) в толуоле при перемешивании по каплям добавляют 1.2 экв. пирролидина. Полученную пирролидиновую соль β-дикарбонильного соединения кипятят с ловушкой Дина–Старка 5–6 ч. Реакционную смесь фильтруют, толуол упаривают и после колоночной хроматографии реакционной смеси выделяют с выходом до 90% енамин **3**. ИК спектр, ν , cm^{-1} (пленка): 1640, 1745, 2940. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.: 1.36 (6H, м); 1.48 (3H, д, 5-Me); 1.64 (2H, м, CH_2); 1.92 (4H, м, CH_2); 2.32 (4H, т, CH_2); 3.50 (4H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 3.67 (3H, с, OMe); 4.80 (1H, к, HСMe). Найдено, %: С 66.12; Н 8.81; N 4.54. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 65.99; Н 8.80; N 4.53.

3-(6-Карбометоксигексил)-5-метилфуран-2(5H)-он (1). К раствору 1 ммоль соединения **3** в небольшом количестве метанола при комнатной температуре порциями добавляют 2 экв. сухого NaBH_3CN и 6 М раствор хлористого водорода в MeOH (произвольное количество, для поддержания кислой среды). Смесь перемешивают до исчезновения исходного енаминолактона (контроль ТСХ) и после упаривания метанола осторожным подщелачиванием и экстракцией эфиром выделяют диастереомерную смесь аминалактона **4**, которую без очистки кипятят в толуоле в присутствии 2 г силикагеля 6–12 ч до полной конверсии соединений **3** (контроль ТСХ). После обычной обработки и колоночной хроматографии получают фуранон **1a** с выходом 55%. ИК спектр, ν , cm^{-1} (пленка): 1660, 1745–1760, 2940. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц: 1.41 (3H, д, $J = 7.0$, CH_3); 1.59, 2.30 (8H, м CH_2); 3.66 (3H, с, OCH₃); 5.00 (1H, к, $J = 7.0$, HСMe); 7.11 (м, 1H, HС=). Найдено, %: С 65.14; Н 8.37; M^+ 240. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 64.98; Н 8.39; M 240.

Работа выполнена при поддержке ФФИ РБ, проект X98-143, и Международного научного фонда, проект INTAS-97-0084.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. K. Rupprecht, J.–H. Hui, J. L. McLaughlin, *J. Nat. Prod.*, **53**, 237 (1990).
2. R. B. Cain, A. A. Freer, G. W. Kirbu, G. V. Rao, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 202 (1989).
3. D. W. Ribbons, A. G. Sutherland, *Tetrahedron*, **50**, 3587 (1994).
4. В. М. Trost, Т. J. J. Muller, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4985 (1994).
5. Ф. А. Лахвич, Ф. С. Пашковский, Л. Г. Лис, *ЖОрХ*, **28**, 1626 (1992).
6. F. I. Carrol, *J. Med. Chem.*, **21**, 321 (1978).
7. M. Sato, J. Sakaki, K. Takayama, S. Kobayashi, M. Suzuki, C. Kaneko, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 94 (1990).

Ф. С. Пашковский, Я. М. Каток, Е. В. Королева, Ф. А. Лахвич

*Институт биоорганической химии
Национальной академии наук Беларуси,
Минск 220141
e-mail: evk@ns.iboch.ac.by*

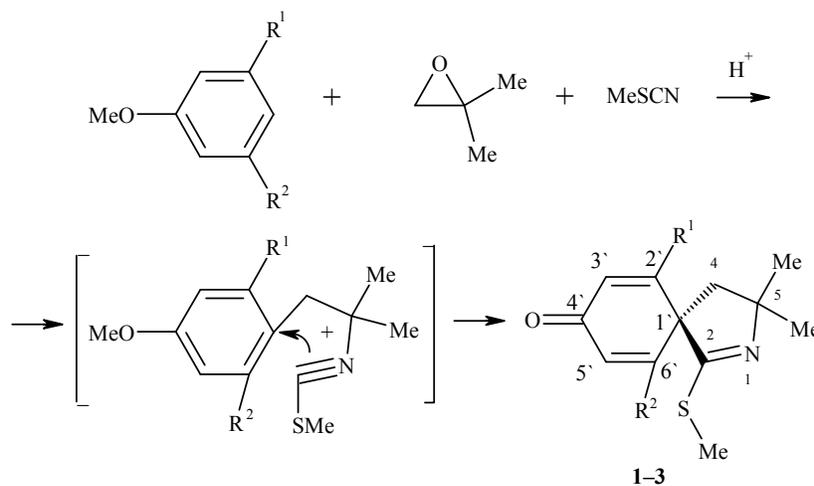
Поступило в редакцию 18.05.2000

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-МЕТИЛТИО-4'-ОКСО-5,5-ДИМЕТИЛСПИРО(ПИРРОЛИН-3,1'- ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОВ) СПИРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ МЕТОКСИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ

Ключевые слова: анизол, окись изобутилена, пирролины, спиросоединения, тиоцианаты, 1,3,5-триметоксибензол, 2,5-циклогексадиеноны, реакция Риттера.

Ранее нами был описан трехкомпонентный синтез замещенных 1-метилтио-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолинов в условиях реакции Риттера (CH_2Cl_2 , конц. H_2SO_4 , 20–25 °С) исходя из вератрола (или 1,4-диметоксибензола), окиси изобутилена и метилтиоцианата [1]. Попытка распространить эту реакцию на анизол, 1,3-диметоксибензол либо 1,3,5-триметоксибензол неожиданно привела к образованию замещенных 2-метилтио-4'-оксо-5,5-диметилспиро(1-пирролин-3,1'-циклогексадиенов) **1–3**. В случае 1,3-диметоксибензола получается смесь стереоизомеров **2a,b**.

Соответствующие 3,4-дигидроизохинолины не были обнаружены в продуктах реакции. Образование исключительно спиросоединений **1–3** можно объяснить тем, что положительный мезомерный эффект метоксигруппы в *para*- и в *ortho*-положениях ароматического ядра благоприятствует *inco*-атаке на ключевой стадии циклизации:



1 $R^1 = R^2 = \text{H}$; **2 a** $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{H}$; **2 b** $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OMe}$; **3** $R^1 = R^2 = \text{OMe}$

Соединение **1** [2] и подобные ему 2-алкилтио-4'-оксо-5,5-пентаметиленспиро(1-пирролин-3,1'-циклогексадиены) [3] получены из соответствующих карбинолов и тиоцианатов, но стратегия "one-pot" синтеза соединений **1–3** спирогетероциклизацией из трех строительных блоков реализована нами впервые.

2-Метилтио-4'-оксо-5,5-диметилспиро(1-пирролин-3,1'-циклогексадиен) (1). К 12 мл (220 ммоль) 98% H_2SO_4 при интенсивном перемешивании добавляют по каплям раствор 5.4 г (50 ммоль) анизол, 3.6 г (4.5 мл, 50 ммоль) окиси изобутилена и 3.45 мл

(50 ммоль) метилтиоцианата в 50 мл CH_2Cl_2 при температуре не выше -15°C . Перемешивают 30 мин, выливают в смесь 250 г льда, 75 г NH_4Cl и 75 мл конц. NH_4OH (рН 7–8), водный слой отделяют, экстрагируют CH_2Cl_2 (2×20 мл). Объединенные органические слои сушат безводным MgSO_4 , растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают (-20°C) из смеси гексан– CH_2Cl_2 . Выход 4.42 г (40%), т. пл. $95\text{--}97^\circ\text{C}$. R_f 0.60 (CHCl_3 –ацетон, 6 : 1, проявление парами иода). По температуре плавления, ИК и ЯМР ^1H спектру соответствует соединению **1**, полученному другим способом [2].

2-Метилтио-2'-метокси-4'-оксо-5,5-диметилспиро(1-пирролин-3,1'-циклогексадиен) (2a) и **2-метилтио-6'-метокси-4'-оксо-5,5-диметилспиро(1-пирролин-3,1'-циклогексадиен) (2b)**, смесь изомеров. Получена аналогично синтезу соединения **1** из 6.55 мл (6.91 г, 50 ммоль) диметилового эфира резорцина, 3.6 г (4.5 мл, 50 ммоль) окиси изобутилена и 3.45 мл (50 ммоль) метилтиоцианата в 50 мл CH_2Cl_2 . После аналогичной обработки и отгонки растворителя оставшееся вещество хроматографируют на силикагеле (элюент этилацетат–гексан, 1 : 1) и кристаллизуют из гексана при охлаждении. Выход 1.35 г (11%). R_f 0.56. По данным спектра ЯМР ^1H , образуется смесь изомеров **2a** и **2b**, 3 : 1, разделить которую не удалось. В силу стерических препятствий при *inco*-атаке мы предполагаем преимущественное образование изомера **2a**. Т. пл. $117\text{--}124^\circ\text{C}$. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1660 (C=O), 1620 (плечо, C=C), 1590 (C=N), 1235, 1220, 1190, 1080, 1015, 950, 890. Спектр ЯМР ^1H смеси **2a** и **2b** (300 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.38 (6H, с, Me_2); 2.32 (3H, с, SMe); 3.70 и 3.78 (общая интенсивность 3H, два с, 2'-ОМе и 6'-ОМе); 5.63 (1H, с, 3'- или 5'-H); 6.08 (1H, д, 5'- или 3'-H); 6.64 (1H, д, 6'- или 2'-H). Найдено, %: C 62.98; H 7.09; N 5.42; S 12.67. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 62.12; H 6.82; N 5.57; S 12.76.

2-Метилтио-2',6'-диметокси-4'-оксо-5,5-диметилспиро(1-пирролин-3,1'-циклогексадиен) (3). К 12 мл (220 ммоль) 98% H_2SO_4 при интенсивном перемешивании добавляют по каплям в течение 0.5 ч смесь 8.4 г (50 ммоль) 1,3,5-триметоксибензола, 3.6 г (4.5 мл, 50 ммоль) окиси изобутилена и 3.65 г (3.45 мл, 50 ммоль) метилтиоцианата в 50 мл CH_2Cl_2 при температуре от 0 до $+5^\circ\text{C}$. После отгонки растворителя маслянистый остаток растирают с гексаном, отфильтровывают кристаллы, промывают 5 мл холодного эфира и кристаллизуют (-20°C) из смеси гексан– CH_2Cl_2 . Получают 3.30 г (24%) соединения **3**, т. пл. $168\text{--}169^\circ\text{C}$. R_f 0.50. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1660 (C=O), 1620 (плечо, C=C), 1600 (C=N), 1240, 1215, 1160, 1070, 1015, 950, 865. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.34 (6H, с, Me_2); 2.23 (2H, с, CH_2); 2.33 (3H, с, SMe); 3.70 (с, 6H, (ОМе) $_2$); 5.45 (2H, с, 3',5'-H). Найдено, %: C 59.91; H 7.03; N 5.05; S 11.38. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 59.76; H 6.81; N 4.98; S 11.40.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. A. Glushkov, Yu. V. Shklyayev, *Mendeleev Commun.*, 17 (1998).
2. V. A. Glushkov, Yu. V. Shklyayev, V. I. Sokol, V. S. Sergienko, V. V. Davidov, *Mendeleev Commun.*, 227 (1998).
3. В. А. Глушков, О. Г. Аушева, Ю. В. Шкляев, *ХТС*, 693 (2000).

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

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

Поступило в редакцию 28.07.2000

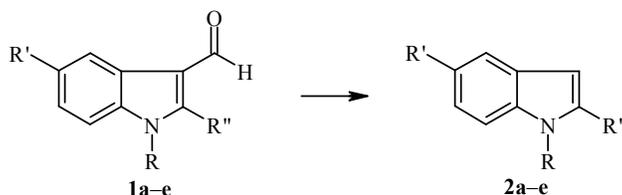
ХТС. – 2000. – № 11. – С. 1559

ДЕФОРМИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОЛ-3-АЛЬДЕГИДОВ

Ключевые слова: индолы, формилиндолы, деформилирование.

Простейшие индол-3-альдегиды подвергаются деформилированию в жестких условиях – действие сильных кислот (HClO_4 , конц. H_2SO_4), нагревание в 60% KOH при 100 °С. Известно также фотодекарбонилирование 1,3-диметил-3-формилиндола до 1,3-диметилиндолина [1].

Мы обнаружили, что при нагревании 2-замещенных индол-3-альдегидов **1a–e** в этиленгликоле, диэтиленгликоле и глицерине образуются смеси соединений, из которых нам удалось выделить 3-незамещенные индолы **2a–e**. Формилированием соединений **2a–e** получены исходные альдегиды **1a–e**.



a R = Me, R' = Ph, R'' = H; **b** R = H, R' = Ph, R'' = H; **c** R = H, R' = C₆H₄CH₂Ph, R'' = H;
d R = H, R' = C₆H₄CH₂CH₂Ph, R'' = H; **e** R = H, R' = CO₂Et, R'' = Me

Подобным образом реагируют и синтезированные нами ранее некоторые бисиндольные диальдегиды – 3,3'-диформил-2,2'-диэтоксикарбонилпроизводные бис(5-индолил)метана [2] и бис(5-индолил)оксида [3].

Образующиеся незамещенные индолы **2a–e** идентифицированы сравнением R_f и температур плавления с литературными данными [2–4]. Выходы соединений **2a–e** после очистки на колонке составляют 30-60%.

В высококипящих неполярных растворителях, а также в различных одноатомных спиртах (C₍₂₎–C₍₇₎) такая реакция не наблюдается. По-видимому, протеканию реакции способствуют повышенные кислотные свойства многоатомных спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. A. Remers, in *Indoles*, Ed. W. J. Houlihan, Wiley-Intersci., New York, 1979, **3**, 378.
2. Ш. А. Самсония, И. Ш. Чикваидзе, Н. Н. Суворов, *Сообщ. АН ГССР*, **99**, 613 (1980).
3. Ш. А. Самсония, Д. М. Табидзе, Дж. А. Кереселидзе, Н. Н. Суворов, *ХТС*, 55 (1983).
4. T. Narindoshvili, I. Chikvaide, Sh. Samsoniya, *Bull. Georg. Acad. Sci.*, **157**, 64 (1998).

**И. Ш. Чикваидзе, Ш. А. Самсония, Т. Г. Нариндошвили,
Н. В. Кобахидзе**

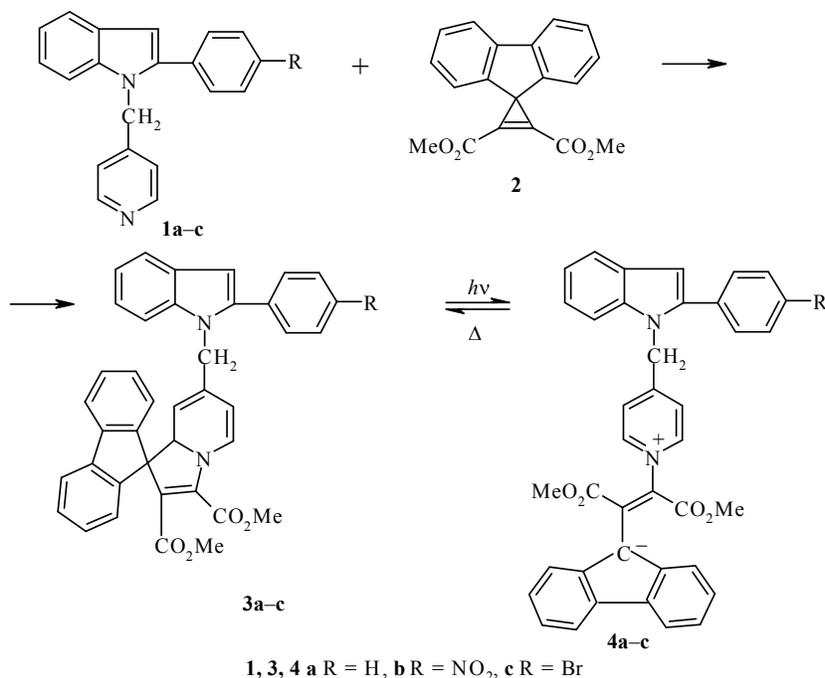
Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахидзе,
Тбилиси 380028, Грузия
e-mail: shsam@mmc.net.ge

Поступило в редакцию 03.07.2000

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА. СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ 2-АРИЛИНДОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Ключевые слова: арилиндолы, дигидроиндолизины, фотохромизм.

Учитывая нарастающий интерес к фотохромным соединениям, в частности к спироиндолизиновым [1], мы синтезировали светочувствительные системы, сочетающие фрагменты 2-ариндола и спироиндолизины.



Исходные для фотохромных соединений 1-(γ -пиридилметил)-2-ариндола **1a–c** получены межфазным алкилированием соответствующих 2-ариндолов [2]. Пиридилметилирование проводили гидрохлоридом 4-(хлорметил)пиридина при кипячении в двухфазной системе водный 50% KOH – бензол, в присутствии Bu₄NBr.

Соединения **1a–c** реагируют с 2',3'-диметоксикарбонилспирофлуоренилциклопропаном (**2**) [3] в темноте, при комнатной температуре [4]. Образовавшиеся соединения **3a–c** обладают обратимыми фотохромными свойствами. Бесцветные (**3a,c**) и светло-желтые (**3b**) растворы (в CH₂Cl₂) при облучении УФ светом окрашиваются в темно-зеленый цвет за счет образования бетаинов **4a–c**. После прекращения облучения растворы постепенно принимают первоначальный цвет вследствие термической 1,5-электроциклизации бетаинов **4a–c** с соответствующими периодами полупревращения ($\tau_{1/2}$) 55, 44, 32 с. Максимумы полос поглощения бетаиновых форм расположены в длинноволновой области при 600–610 нм, а дигидроспироиндолизинов – при 380–430 нм.

2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[1-метил-2-фенилиндол-1-ил]спиро[флуорен-9,1'-1H-индолизин] (3a). Выход 44 %; т. пл. 104–105 °C; *R_f* 0.30 (Silufol UV-254, бензол). ЭСП

(CH₂Cl₂), λ_{max} (lgε): 384 нм (4.44). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д., J (Гц): 3.18 (3H, с, 2'-COOCH₃); 3.91 (3H, с, 3'-COOCH₃); 3.98 (1H, с, 8'a-H); 4.50 (2H, ш. с, CH₂); 4.91 (1H, д, д, J_{8'6'} = 1.36, J_{8'8'a} = 7.48, 8'-H); 5.45 (1H, ш. с, 6'-H); 6.43 (1H, ш. с, 5'-H); 6.67 (1H, д, J_o = 7.52, H_{аром}); 6.91 (1H, д, J_o = 7.52, H_{аром}); 7.00–7.04 (2H, т. д, J_m = 1.32, J_o = 7.04, H_{аром}); 7.24–7.45 (1H, м, H_{аром}); 7.58 (1H, д, J_o = 7.52, H_{аром}); 7.75 (2H, т, J_o = 7.52, H_{аром}). Найдено, %: C 79.52; H 5.40; N 4.48; m/z 590 [M]⁺. C₃₉H₃₀N₂O₄. Вычислено, %: C 79.30; H 5.12; N 4.74; M = 590.

2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[1-метил-2-(*n*-нитрофенил)индолил]спиро[флуорен-9,1'-1H-индолизин] (3b). Выход 53 %; т. пл. 135–136 °C; R_f 0.26 (Silufol UV-254, бензол). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max} (lgε): 428 нм (4.40). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д., J (Гц): 3.18 (3H, с, 2'-COOCH₃); 3.91 (3H, с, 3'-COOCH₃); 3.93 (1H, с, 8'a-H); 4.58 (1H, д, J_{зем} = 17.24, CH₂); 4.63 (1H, д, J_{зем} = 17.68, CH₂); 4.88 (1H, д, д, J_{8'6'} = 1.32, J_{8'8'a} = 7.52, 8'-H); 5.40 (1H, д, J_{6'8'} = 1.32, 6'-H); 6.68 (2H, т, J_{5'6'} = 7.52, 5'-H, 3-H); 7.02–7.19 (3H, м, H_{аром}); 7.23–7.38 (5H, м, H_{аром}); 7.51–7.56 (4H, м, H_{аром}); 7.72–7.75 (2H, м, J_m = 1.32, J_o = 7.52, H_{аром}); 8.32 (2H, д, д, J_o = 7.68, Ar-H). Найдено, %: C 73.75; H 4.31; N 6.50; m/z 635 [M]⁺. C₃₉H₂₉N₃O₆. Вычислено, %: C 73.69; H 4.60; N 6.61; M = 635.

2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[1-метил-2-(*n*-бромфенил)индолил]спиро[флуорен-9,1'-1H-индолизин] (3c). Выход 45%; т. пл. 162–163 °C; R_f 0.37 (Silufol UV-254, бензол). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max} (lgε): 388 нм (4.13). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д., J (Гц): 3.18 (3H, с, 2'-COOCH₃); 3.92 (3H, с, 3'-COOCH₃); 3.97 (1H, с, 8'a-H); 4.50 (2H, ш. с, CH₂); 4.90 (1H, д, J_{8'8'a} = 7.52, 8'-H); 5.45 (1H, ш. с, 6'-H); 6.47 (1H, ш. с, 5'-H); 6.93 (1H, д, J_o = 7.52, H_{аром}); 6.98–7.06 (2H, м, H_{аром}); 7.18 (2H, д, J_o = 8.40, Ar-H); 7.25–7.41 (6H, м, H_{аром}); 7.47 (1H, д, J_o = 7.04, H_{аром}); 7.57 (1H, д, J_o = 7.52, H_{аром}); 7.61 (2H, д, J_o = 8.40, Ar-H); 7.77 (2H, т, J_o = 7.12, H_{аром}). Найдено, %: C 70.17; H 4.60; N 3.91; m/z 669 [M]⁺. C₃₉H₂₉BrN₂O₄. Вычислено, %: C 69.96; H 4.37; N 4.18; M = 669.

Выражаем благодарность немецкому исследовательскому обществу "Deutsche Forschungsgemeinschaft" (DFG) (проект 436 GEO 113/3/0 R/S) и фонду "Fonds der Chemische Industrie" за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Dürr, Н. Bouas-Laurent, *Photochromism – Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
2. S. Al-Azawe, G. Y. Sarkis, *J. Chem. and Eng. Data*, **18**, 109 (1973).
3. L. Schrader, *Chem. Ber.*, **104**, 941 (1971).
4. Н. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 413 (1989).

**Ш. А. Самсония, Г. Дюрр^a, Э. О. Гогричяни,
Е. А. Кацадзе, Н. Г. Гавтадзе**

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили,
Тбилиси 380028, Грузия
e-mail: shsam@mmc.net.ge

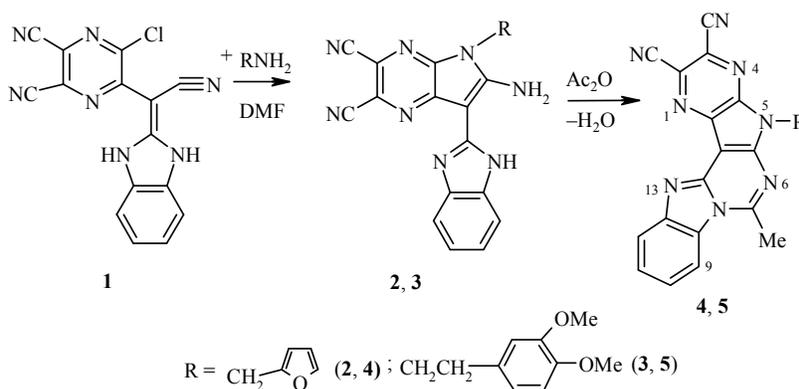
Поступило в редакцию 03.07.2000

^aUniversität des Saarlandes,
Fachbereich 11.2, Organische Chemie,
D-66041 Saarbrücken, Germany
e-mail: ch12hd@rz.uni-sb.de

СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 5Н-БЕНЗ[4,5]ИМИДАЗО[1,2-с]ПИРАЗИНО[2',3':4,5]- ПИРРОЛО[3,2-е]ПИРИМИДИНА

Ключевые слова: 1Н-бенз[4,5]имидазо[1,2-с]пирозино[2',3':4,5]-пирроло[3,2-е]пиримидин, синтез и ацилирование 6-амино-7-(1Н-бенз[*d*]имидазол-2-ил)-5-*R*-5Н-пирроло[2,3-*b*]пирозин-2,3-дикарбонитрилов.

Взаимодействие 2,3-дихлор-5,6-дицианопиразина с α -азагетарилацетонитрилами приводит к продуктам замещения одного атома хлора **1** [1].



При взаимодействии 5 ммоль соединения **1** в 8 мл ДМФА с 10 ммоль первичного амина при 50–60 °С в течение 5 ч происходит замещение атома хлора на остаток амина с последующим присоединением образовавшейся вторичной аминогруппы по нитрильной группе с образованием соединений **2, 3**. При кипячении 5 ммоль соединений **2, 3** в 30 мл уксусного ангидрида в течение 8 ч происходит ацилирование по аминогруппе с последующей циклизацией и образованием 5-замещенных 5Н-бенз[4,5]-имидазо[1,2-с]пирозино[2',3':4,5]пирроло[3,2-е]пиримидина **4, 5**.

6-Амино-7-(1Н-бенз[*d*]имидазол-2-ил)-5-(2-фурилметил)-5Н-пирроло[2,3-*b*]пирозин-2,3-дикарбонитрил (2). Т. пл. >300 °С (ДМФА). Выход 86 %. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆, 100 МГц), δ , м. д.: 5.54 (2H, с, CH₂); 6.5 (2H, м, 3',4'-Н фуран.); 7.2 (2H, м, H_{аром}); 7.62 (3H, м, 5'-Н фуран. + H_{аром}); 9.3 (2H, с, NH₂); 11.92 (1H, уш. с, N—H). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3520, 3340 (NH₂), 2220 (ср.) (CN), 1625 (C=N), 1600 (δ NH₂). Найдено, %: N 29.02. C₂₀H₁₂N₈O. Вычислено, %: N 29.46.

6-Амино-7-(1Н-бенз[*d*]имидазол-2-ил)-5-(3,4-диметоксифентил)-5Н-пирроло[2,3-*b*]пирозин-2,3-дикарбонитрил (3). Т. пл. >300 °С (ДМФА). Выход 81%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆, 100 МГц), δ , м. д.: 3.0 (2H, т, CH₂); 3.66 (6H, с, CH₃); 4.50 (2H, т, CH₂); 6.6–6.8 (3H, м, H_{аром}); 7.15–7.25 (2H, м, H_{аром}); 7.6–7.62 (2H, м, H_{аром}); 9.17 (2H, с, NH₂); 11.86 (1H, уш. с, N—H). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3300–3450 (NH₂); 2220 (ср.) (CN); 1625 (C=N); 1600 (δ NH₂). Найдено, %: N 23.88. C₂₅H₂₀N₈O₂. Вычислено, %: N 24.12.

5-(2-Фурилметил)-7-метил-5Н-бенз[4,5]имидазо[1,2-с]пирозино[2',3':4,5]пирроло[3,2-е]пиримидин-2,3-дикарбонитрил (4). Т. пл. >300 °С (ДМФА). Выход 87%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆, 100 МГц), δ , м. д.: 3.37 (3H, с, CH₃); 5.81 (2H, с, CH₂); 6.42 (1H, д, д, 4'-Н фуран.); 6.55 (1H, д, $J = 3.5$, 3'-Н фуран.); 7.47–7.56 (3H, м, 10,11-Н+5'-Н фуран.); 7.88 (1H, д, $J = 7.5$, 9- или 11-Н); 8.25 (1H, д, $J = 8$, 9- или 11-Н). ИК спектр (KBr), см⁻¹: 2220(сл.) (CN); 1650 (C=N). Найдено, %: N 27.39. C₂₂H₁₂N₈O. Вычислено, %: N 27.71.

5-(3,4-Диметоксифенетил)-7-метил-5Н-бенз[4,5]имидазо[1,2-с]пиразино[2',3':4,5]-пирроло[3,2-е]пиримидин-2,3-дикарбонитрил (5). Т. пл. >300 °С (ДМФА). Выход 88%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 100 МГц), δ, м. д.: 3.08 (2Н, т, СН₂); 3.32 (3Н, с, СН₃); 3.64 (6Н, с, О-СН₃); 4.83 (2Н, т, N-СН₂); 6.5–6.7 (3Н, м, Н_{аром}); 7.63 (2Н, м, 10,11-Н); 7.95 (1Н, д, J = 8 Гц, 9- или 11-Н); 8.29 (1Н, д, J = 8 Гц, 9- или 11-Н). ИК спектр (KBr), см⁻¹: 2220(сл. (CN)); 1640 (C=N). Найдено, %: N 23.20. C₂₇H₂₀N₈O₂. Вычислено, %: N 22.94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. М. Воловенко, Г. Г. Дубинина, *ХГС*, 1234 (1999).

Ю. М. Воловенко, Г. Г. Дубинина

*Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко,
Киев 3301033, Украина
e-mail: atver@mail.univ.kiev.ua*

Поступило в редакцию 31.03.2000

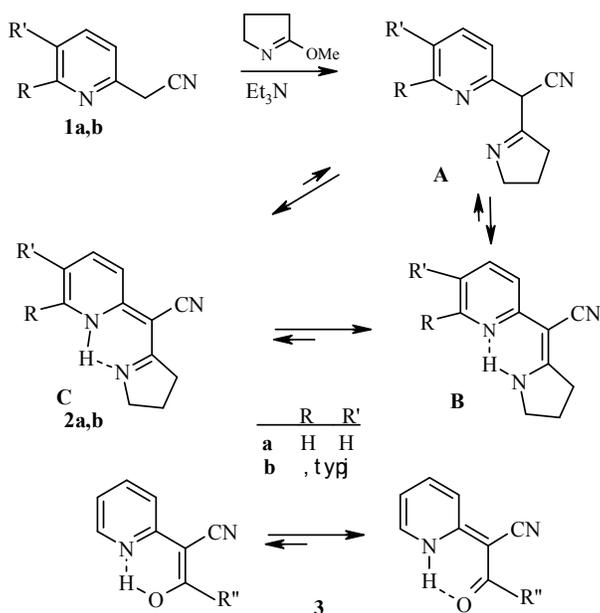
ХГС. — 2000. — № 11. — С. 1564

СИНТЕЗ ЕНАМИНОНИТРИЛОВ НОВОГО ТИПА – 2-ГЕТАРИЛ-2-(2-ПИРРОЛИДИНИЛИДЕН)АЦЕТОНИТРИЛОВ – И ИХ ТАУТОМЕРИЯ

Ключевые слова: 2-гетарил-2-(2-пирролидинилиден)ацетонитрил, енаминонитрилы, таутомерия.

β-Енаминонитрилы широко применяются в синтезе полифункциональных моноциклических и аннелированных азинов и азолов [1]. Нами получены енаминонитрилы нового типа с гетероциклическим заместителем в α-положении к цианогруппе: катализируемое триэтиламиноом взаимодействие 2-пиридил- и 2-хинолилацетонитрилов **1a,b** с О-метилбутиролактимом приводит к образованию 2-гетарил-2-(2-пирролидинилиден)ацетонитрилов **2a,b**.

Нитрилы **2a,b** могут существовать в трех таутомерных формах **A–C**. В ИК спектрах соединений **2a,b**, записанных в таблетках KBr, наблюдается сильная полоса валентных колебаний сопряженной нитрильной группы в области 2175–2180 и полоса средней интенсивности в области 3175–3180 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связи NH. Это исключает возможность существования таутомерной формы **A** в твердой фазе, но не позволяет сделать заключение о соотношении таутомеров **B** и **C** в этих условиях. Данные спектроскопии ЯМР ¹Н исключают наличие таутомерной формы **A** также в растворе в ДМСО-d₆. Так, в спектрах ЯМР ¹Н соединений **2a,b** отсутствуют сигналы, которые можно было бы отнести к метиновому протону таутомера **A**, и присутствует уширенный однопротонный синглет в области 11.0–10.3 м. д. (исчезает при добавлении D₂O), относящийся к хелатированному протону таутомера **B** или **C**.



Сравнение спектров ЯМР ^1H пиридилпроизводного **2** и описанных ранее С-ацилпроизводных пиридилацетонитрила **3** [2] приводит к выводу о преобладании в растворе нитрилов **2** в ДМСО- d_6 таутомерной формы **B**. Так, в соединениях **3**, для которых установлено преобладание в растворе NH-таутомерной формы [2], имеет место спин-спиновое взаимодействие между протонами в положениях 1 и 6 пиридинового фрагмента. Вследствие этого сигнал протона в положении 6 наблюдается в спектре ЯМР ^1H ацилпроизводных **3** в виде искаженного триплета, превращающегося в дублет при добавлении D_2O . В то же время, в спектре ЯМР ^1H енаминонитрила **2a** сигнал протона в положении 6 пиридинового ядра наблюдается в виде дублета дублетов ($^3J = 5.5$, $^4J = 2.0$ Гц) при 8.42 м. д. и не изменяется при добавлении D_2O . Следовательно, в соединении **2a** описанное спин-спиновое взаимодействие, которое должно было бы проявляться в таутомере **C**, не наблюдается, что свидетельствует о преобладании в растворе в ДМСО- d_6 енаминонитрильной таутомерной формы **B**.

2-(2-Пиридил)-2-(2-пирролидинилиден)ацетонитрил (2a). К раствору 1 мл (0.01 моль) пиридилацетонитрила **1a** и 0.01 мл (0.0007 моль) триэтиламина в 3 мл толуола добавляют 1.1 мл (0.011 моль) О-метилбутиролактима, полученную смесь кипятят 15 ч. После охлаждения реакционную смесь хроматографируют на колонке с силикагелем (зернение 100–250 меш), используя толуол в качестве элюента. Элюат упаривают в вакууме. В результате получают 1 г (57%) бесцветных кристаллов **2a**. Т. пл. 97 °С. Найдено, %: N 22.73. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Вычислено, %: N 22.69.

2-(2-Пирролидинилиден)-2-(2-хинолил)ацетонитрил (2b). К раствору 0.8 г (0.005 моль) хинолилацетонитрила **1b** и 0.01 мл (0.0007 моль) триэтиламина в 5 мл толуола добавляют 0.55 мл (0.0055 моль) О-метилбутиролактима, полученную смесь кипятят 10 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают и промывают толуолом. Получают 0.8 г (73%) енаминонитрила **2b**. Т. пл. 207 °С (из толуола). Найдено, %: N 17.75. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Вычислено, %: N 17.86.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. W. Erian, *Chem. Rev.*, **93**, 1991 (1993).
2. Ю. М. Воловенко, А. Г. Немазаний, И. Г. Рябокони, Ф. С. Бабичев, *Укр. хим. журн.*, 295 (1988).

Ю. М. Воловенко, А. В. Твердохлебов

*Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 252033,
Украина
e-mail: atver@mail.univ.kiev.ua*

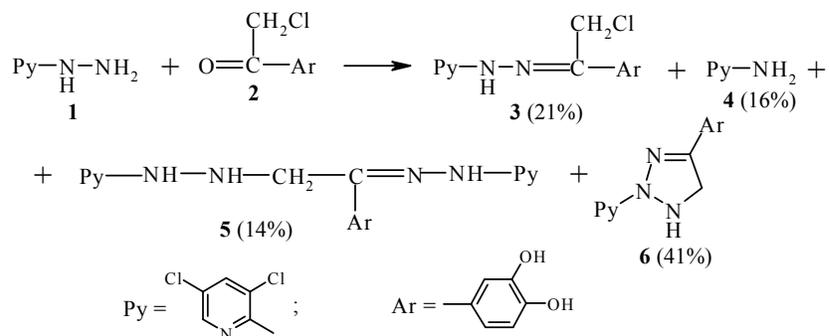
Поступило в редакцию 03.04.2000

ХГС. — 2000. — № 11. — С. 1565

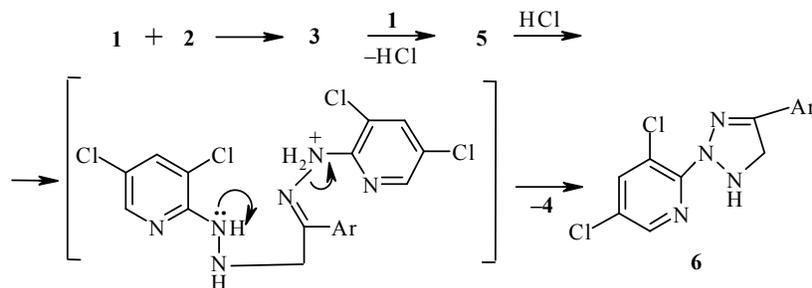
О РЕАКЦИИ 3,5-ДИХЛОРПИРИД-2-ИЛГИДРАЗИНА С 2-ХЛОР-3',4'-ДИГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНОМ

Ключевые слова: гидразоны, 3,5-дихлорпиридин, 1,2,3-триазолы.

Исследуя реакцию 3,5-дихлорпирид-2-илгидразина (**1**) с различными альдегидами и кетонами с целью синтеза гетарилзамещенных гидразонов – синтонов для получения полигетероциклических соединений [1], мы установили, что, по данным хромато-масс-спектрометрии, в случае 2-хлор-3',4'-дигидроксиацетофенона (**2**) наряду с целевым гидразоном **3** образуется еще 3 различных соединения, которые удалось выделить с помощью ПЖХВД.



Можно предположить следующую схему образования указанных соединений:



N-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)гидразон 2-хлор-3',4'-дигидроксиацетофенона (3). Выход 21%, т. пл. 278–280 °С (разл.). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1628 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., J (Гц): 3.30 (2H, с, CH_2Cl); 5.64 (2H, ш. с, OH); 7.05 (1H, м, $J_{\text{AC}} = 2.4$, H_C); 7.28 (1H, м, $J_{\text{BC}} = 7.6$, H_B); 7.33 (1H, м, $J_{\text{AB}} = 0.2$, H_A); 7.82–7.88 (2H, м, 4-Н и 6-Н пиридина); 8.32 (1H, ш. с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345 (M^+ , 18), 310 (18), 161 (100). Найдено, %: С 44.95; Н 2.90; N 12.18. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 45.05; Н 2.91; N 12.12.

2-Амино-3,5-дихлорпиридин (4). Выход 16%, т. пл. 78–79.5 °С. Лит. т. пл. 81–83 °С [2]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 162 (M^+ , 100).

N-(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразон ω -[N 1 -(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразино]-3,4-дигидроксиацетофенона (5). Выход 14%, т. пл. 184–186 °С (разл.). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1645 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., J (Гц): 3.84 (2H, м, CH_2); 5.20 (2H, уш. с, OH); 6.04–6.10 (2H, ш. с, NH); 8.20 (1H, ш. с, NH); 7.00 (1H, м, $J_{\text{AC}} = 3.0$, H_C); 7.16 (1H, м, $J_{\text{BC}} = 8.2$, H_B); 7.44 (1H, м, $J_{\text{AB}} = 0.2$, H_A); 7.62–7.84 (4H, м, Н аром.). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 486 (M^+ , 5), 451 (24), 416 (100). Найдено, %: С 44.18; Н 2.80; N 17.11. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: С 44.29; Н 2.89; N 17.22

2-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)-4-(3,4-дигидроксифенил)-1Н- Δ^3 -1,2,3-триазаолин (6). Выход 41%, т. пл. 252 °С (разл.). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 254 (3.9), 292 (4.2), 335 (4.12), 380 (4.02). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3330 (NH), 1605 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., J (Гц): 2.86 (1H, несим. д, $J_{\text{AB}} = 18.0$, H_A или H_B , триазаолина); 3.34 (1H, несим. д, $J_{\text{AB}} = 18.0$, H_B или H_A , триазаолина); 5.34 (2H, уш. с, OH); 6.28 (1H, ш. с, NH); 7.08 (1H, м, $J_{\text{AC}} = 2.3$, H_C); 7.24 (1H, м, $J_{\text{BC}} = 9.0$, H_B); 7.32 (1H, м, $J_{\text{AB}} = 0.3$, $J_{\text{AC}} = 2.3$, H_A); 7.74–7.80 (2H, м, 4-Н и 6-Н пиридина). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 324 (M^+ , 8.5), 296 (74), 289 (22), 261 (25). Найдено, %: С 47.85; Н 3.14; N 17.21. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 48.02; Н 3.10; N 17.23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. И. Кобраков, В. К. Королев, И. И. Рыбина, В. И. Келарев, ХГС, 1066 (2000).
2. *Beilst.*, **22**, 430.

К. И. Кобраков, И. И. Рыбина, В. И. Келарев^а

Московский государственный текстильный
университет им. А. Н. Косыгина,
Москва 117918, Россия
e-mail: office@msta.ac.ru

Поступило в редакцию 15.06.2000

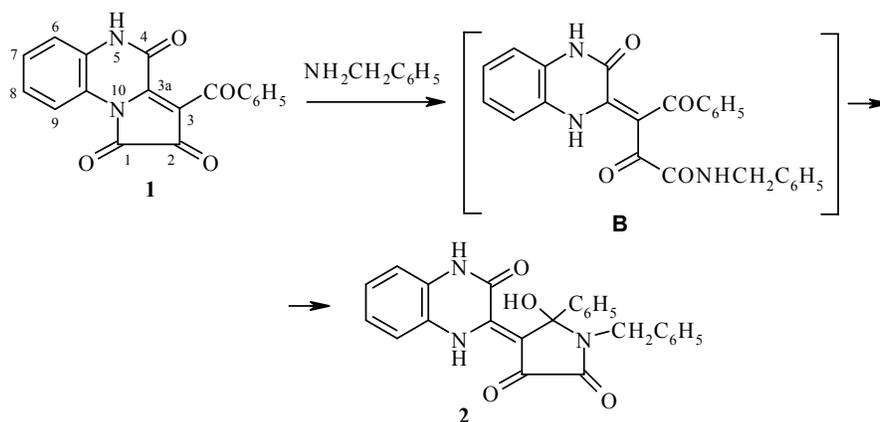
^аГосударственный университет
нефти и газа им. И. М. Губкина,
Москва 117917, Россия
e-mail: himeko@dol.ru

ХГС. – 2000. – № 11. – С. 1567

НЕОБЫЧНАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННОГО ПИРРОЛО[1,2-*a*]ХИНОКСАЛИН-1,2,4-ТРИОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЕНЗИЛАМИНА

Ключевые слова: бензиламин, пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трион, тетрагидропирролиден-1,4-хиноксалин-2-он.

При взаимодействии 3-ароил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионов с нуклеофильными реагентами обычно образуются продукты присоединения по C^{3a} углеродному атому или продукты раскрытия пирролдионного цикла по связи C¹-N¹⁰, имеющие открытую структуру и при более жестких условиях расщепляющиеся до 2-хиноксалонов [1]. В реакции 3-бензоил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-триона (**1**) с бензиламином нами неожиданно был получен *Z*-3-(1-бензил-5-гидрокси-2,3-диоксо-5-фенил-2,3,4,5-тетрагидро-4-пирролиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-2-он (**2**).



Соединение **2** образуется в результате нуклеофильной атаки бензиламином атома углерода C¹ соединения **1**, расщепления пирролдионного цикла по связи C¹-N¹⁰ с последующим присоединением бензиламидной группы NH к карбонилу бензоильного заместителя.

С целью объяснения направления реакции полуэмпирическими методами рассчитаны геометрические и электронные характеристики интермедиата **И**. Как следует из данных расчета, наиболее электронодефицитным является карбонильный атом углерода бензоильного заместителя, что, вероятно, обуславливает реализацию нуклеофильной атаки бензиламидной аминогруппой именно этого атома и замыкание пирролиденного цикла.

Приведенная рециклизация представляет собой первый метод построения гетероциклической системы пирролиденхиноксалина.

Z-3-(1-Бензил-5-гидрокси-2,3-диоксо-5-фенил-2,3,4,5-тетрагидро-4-пирролиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-2-он (**2**). К раствору 3.18 г (10 ммоль) соединения **1** в 50 мл абсолютного ацетонитрила добавляют по каплям 0.95 мл (10 ммоль) бензиламина, кипятят 3–5 мин, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 3.19 г (75 %). Т. пл. 265–267 °С (из ацетонитрила). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 3450 ш. (ОН), 3230 (CONH), 3100 ш. (N₍₄₎H), 1730 (C₍₃₎=O)_{пиррол.}, 1690 (C₍₂₎=O)_{хин.}, 1630 ш. (C₍₂₎=O)_{пиррол.}

Спектр ЯМР ^1H (80 МГц, ДМСО- d_6) δ , м. д., J , Гц: 4.20, 4.45 (2H, д. д, CH_2N , $J = 3,6$); 6.57 (1H, с, OH); 7.12–7.61 (9H, гр. с, $\text{C}_6\text{H}_4+\text{C}_6\text{H}_5$); 13.01 (1H, с, $\text{N}_{(1)}\text{H}$); 14.36 (1H, с, $\text{N}_{(4)}\text{H}$). Найдено, %: С 70.49; Н 4.42; N 9.71. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 70.58; Н 4.50; N 9.88.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Машевская, А. В. Дувалов, А. Н. Масливец, *Тез. молодежной научной школы по органической химии*, Екатеринбург, 1999, 89.

И. В. Машевская, С. В. Кольцова, А. Н. Масливец^а

^аПермский государственный университет
им. А. М. Горького, Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru

Поступило в редакцию 14.08.2000

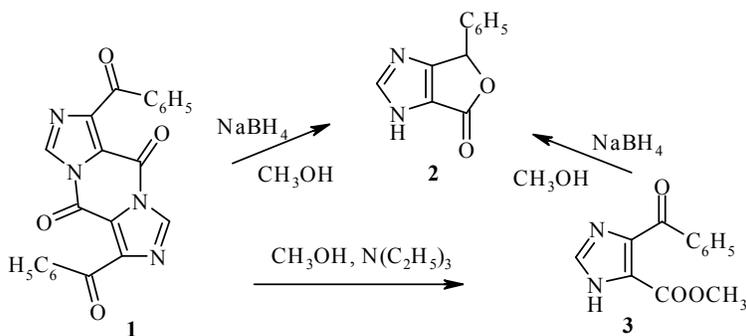
Институт технической химии Уральского
отделения РАН, Пермь 614000, Россия
e-mail: cheminst@mpm.ru

ХГС. – 2000. – № 11. – С. 1569

ИМИДАЗО[4,5-*c*]ФУРАН – НОВАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Ключевые слова: имидазо[4,5-*c*]фуран.

Диимидазо[1,5-*a*; 1',5'-*d*]пиазин-5,10-дионы типа **1** ($\text{R} = \text{Cl}$, OAlk, NHA r) являются удобными синтонами для получения производных имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты [1, 2], имидазо[4,5-*d*]пиридазинов [3] и имидазо[5,1-*c*]оксазолов [4]. Трицикл **1** ($\text{R} = \text{Ph}$) при действии NaBH_4 в метаноле превращается в имидазо[4,5-*c*]фуран **2**.



Тот факт, что соединение **1** плохо растворимо в CH_3OH , а лактон **2** легко образуется при восстановлении кетоэфира **3** NaBH_4 , позволяет утверждать, что превращение **1**→**3** проходит в две стадии через производное **2**. Дополнительным доводом в пользу последнего утверждения

1570

является образование с высоким выходом вещества **3** при нагревании исходного соединения **1** в безводном метаноле в присутствии CH_3ONa или $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

4,9-Дибензоилдинимидазо[1,5-а; 1',5'-d]пиридазин-5,10-дион (1). Т. пл. >300 °С, M^+ 396. ИК спектр (нуйол), см^{-1} : 2950, 2870, 1720, 1615, 1570, 1450, 1380. Выход 68% [3]. Найдено, %: С 66.91; Н 3.16; N 13.96. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 66.67; Н 3.05; N 14.14.

4-Фенил-1,4,5,6-тетрагидроимидазо[4,5-с]фуран (2). К раствору 0.608 г (0.016 моль) боргидрида натрия в 150 мл метанола при комнатной температуре добавляют при перемешивании 2.3 г (0.01 моль) кетозэфира (**3**). После 6 ч перемешивания смесь обрабатывают разбавленной соляной кислотой до полного разложения избытка боргидрида натрия. Полученный раствор при pH 7 упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизуют из смеси этанол-вода, 1 : 10. Получают 1.74 г (87%). Т. пл. 184 °С, M^+ 200. ИК спектр (нуйол), см^{-1} : 2970, 2815, 1693, 1570, 1443-1457, 1372, 1157, 935, 714. 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). Кипятят 3.96 г (0.01 моль) соединения **1** в 100 мл безводного метанола в присутствии каталитических количеств триэтиламина в течение 40 мин. Полученный раствор упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизуют из смеси ДМФА – вода. Получают 3.77 г (82 %). Т. пл. 200 °С, M^+ 230. ИК спектр (нуйол), см^{-1} : 2985, 2785, 1705, 1657, 1470, 1430, 1340, 1186, 1157, 1070, 900. 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. жс.*, **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, *Тези Українська конференція "Хімія азотвмісних гетероциклів"*, Харків, 1997, 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

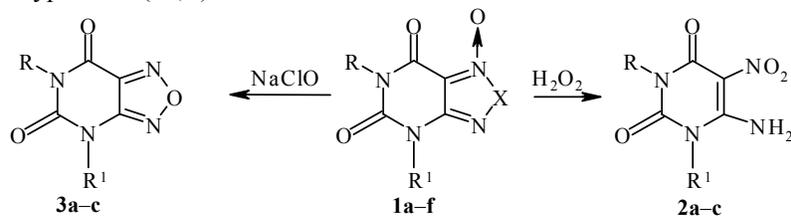
ХГС. – 2000. – № 11. – С. 1570

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-ОКСИДОВ 1,2,5-ТИАДИАЗОЛОВ И 1,2,5-СЕЛЕНДИАЗОЛОВ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА И ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

Ключевые слова: 1,2,5-тиадиазолы, 1,2,5-селендиазолы, окисление.

1,2,5-Тиадиазольный цикл достаточно инертен в отношении большинства окислителей [1]. Бензотиазол не окисляется 30% перекисью водорода в уксусной кислоте при 100 °С [2], бензоселендиазол также устойчив в упомянутых условиях [3]. Не менее устойчивы, по нашим данным, 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селендиазолы, аннелированные с пиримидиновым циклом.

При взаимодействии N-оксидов 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селендиазоло[3,4-d]-пиримидин-5,7-(4Н, 6Н)дионов (**1с–f**) [4] с 10–30% перекисью водорода происходит бурная реакция, в результате которой выделены 5-нитро-6-аминоурацилы (**2а,б**).



1 а R = R¹ = H, X = S; **б** R = R¹ = H, X = Se; **с** R = H, R¹ = CH₃, X = S; **д** R = H, R¹ = CH₃, X = Se; **е** R = R¹ = CH₃, X = S; **ф** R = R¹ = CH₃, X = Se; **2 а** R = R¹ = H; **б** R = H, R¹ = CH₃; **с** R = R¹ = CH₃; **3 а** R = R¹ = H; **б** R = H, R¹ = CH₃; **с** R = R¹ = CH₃

Под действием гипохлорита натрия N-оксиды 1,2,5-тиа- и селендиазолов **1а–f** легко трансформируются в 1,2,5-оксадиазолы **3а–с**. Соединения **2, 3** идентичны полученным по известным методикам [5, 6].

Масс-спектры записаны на приборе MX 1321 с прямым вводом образца в ионный источник. Ионизирующее излучение 70 эВ, температура камеры ионизации 220 °С. ИК спектры сняты в тонкой пленке с вазелиновым маслом на приборе Specord-80. Хроматографический контроль осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в системах ацетон–гексан, 2 : 1, и хлороформ–метанол, 10 : 1.

5-Нитро-6-аминоурацилы (2а–с). К 5.0 мл 10–30% перекиси водорода добавляют 1.0 ммоль соединения **1а–d**. После прекращения бурной реакции смесь осторожно нагревают до обесцвечивания и отфильтровывают. После охлаждения из фильтрата выделяют белые кристаллы **2а–с**. Выход 65–70 %. Соединение **2а** – найдено, %: С 27.87; Н 2.36; N 32.58. C₄H₄N₄O₄. Вычислено, %: С 27.92; Н 2.34; N 32.55; **2б** – найдено, %: С 32.25; Н 3.27; N 30.12. C₅H₆N₄O₄. Вычислено, %: С 32.27; Н 3.25; N 30.10; **2с** – найдено, %: С 36.00; Н 4.05; N 28.03. C₆H₈N₄O₄. Вычислено, %: С 36.01; Н 4.03; N 27.99.

1,2,5-Оксадиазоло[3,4-d]пиримидин-5,7-(4Н,6Н)дионы (3а–с). К 7 мл водного раствора гипохлорита натрия, приготовленного из 1.6 г гидроксида натрия и 1.4 г хлора, добавляют 1.0 ммоль соединения **1с–f** при 5–10 °С. Через 1 ч осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды или водного спирта. Выход **3а–с** 35–40%.

Соединение **3а** – найдено, %: С 31.20; Н 1.30; N 36.37. C₄H₂N₄O₃. Вычислено, %: С 31.18; Н 1.31; N 36.36; **3б** – найдено, %: С 35.70; Н 2.40; N 33.30. C₅H₄N₄O₃. Вычислено, %: С 35.72; Н 2.40; N 33.33; **3с** – найдено, %: С 39.50; Н 3.30; N 30.82. C₆H₆N₄O₃. Вычислено, %: С 39.57; Н 3.32; N 30.76.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Г. Песин, *Успехи химии*, **39**, 1950 (1970).
2. O. Hinsberg, *Ber.*, **48**, 1611 (1915).
3. E. Sawicki, A. Carr, *J. Org. Chem.*, **22**, 503 (1957).
4. А. А. Яволовский, Е. А. Кукленко, Э. И. Иванов, *ХГС*, 997 (1996).
5. E. C. Taylor, A. McKillop, *J. Org. Chem.*, **30**, 3153 (1965).
6. E. C. Taylor, Y. Maki, A. McKillop, *J. Org. Chem.*, **37**, N 10, 1601 (1972).

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

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 65080
ХГС. – 2000. – № 11. – С. 1571

Поступило в редакцию 28.03.2000