

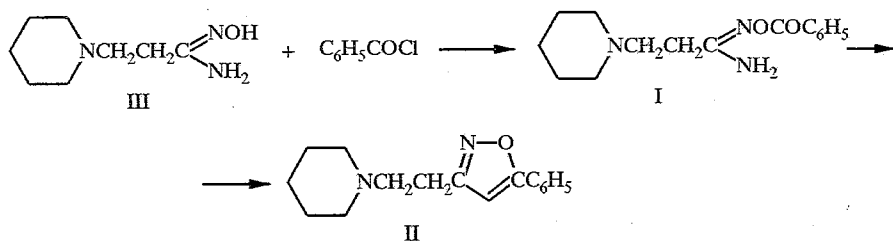
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НЕОЖИДАННО ЛЕГКАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ
О-БЕНЗОИЛ-β-ПИПЕРИДИНОПРОПИОАМИДОКСИМА
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Известный способ гетероциклизации О-ациламидоксимов [1] предполагает нагревание выше их температуры плавления; при этом принимается, что нагревание не изменяет *син*-конфигурации амидоксимов, единственно возможной при циклизации.

Нами проводился поиск условий гетероциклизации О-бензоиламидоксима β-пиперидинопропионовой кислоты I до 3-(β-пиперидино)этил-5-фенил-1,2,4-оксадиазола II в различных растворителях. Обнаружено, что попытка гетероциклизации гидрохлорида I · HCl при нагревании в бензоле и толуоле с азеотропной отгонкой воды оставляла неизменным исходное соединение. Проведение реакции бензоилирования амидоксима β-пиперидинопропионовой кислоты III в диметилформамиде при комнатной температуре и при нагревании до 100 °С давало незациклизованный гидрохлорид I · HCl с 20% выходом.

Гладкая гетероциклизация основания О-бензоиламидоксима I в 1,2,4-оксадиазол II обнаружена при многочасовом стоянии первого в диметилсульфоксиде при комнатной температуре. Причем, как показывает съемка спектра ПМР соединения I в ДМСО-D₆, отрыв воды начинает происходить сразу после растворения О-бензоиламидоксима I — в спектре возникает набор сигналов, обязанный оксадиазолу II; полный переход I → II осуществляется за 10 дней.



Длительное выдерживание гидрохлорида I · HCl в ДМСО не привело к гидрохлориду II · HCl. Последний получен действием спиртового раствора HCl на II.

Спектры ПМР записаны на приборе Mercury-300 (300 МГц), внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках КВг. Синтез соединений описан в работе [2]. Для сравнения с соединениями II и II · HCl ниже приведены $T_{пл}$ 119...120 °С (соед. I) и $T_{пл}$ 78 °С (соед. I · HCl), а также спектры гидрохлорида I · HCl. ИК спектр (CDCl₃): 1736 ($\nu_{C=O}$); 1640 ($\nu_{C=N}$ и δ_{N-H}); 2936, 3120 и 3264 cm^{-1} (ν_{NH_2}). Спектр ПМР (CDCl₃): 7,40...8,04 (5H, м, C₆H₅); 2,31 (2H, с, NH₂); 1,46 и 1,57 [6H, м, -NCH₂(CH₂)₃CH₂-]; 2,44 м [6H, м, -NCH₂(CH₂)₃CH₂- и NCH₂CH₂] и 2,60 м. д. (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH₂CH₂). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 7,17...8,14 (5H, м, C₆H₅); 6,68 (2H, с, NH₂); 2,62 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH₂CH₂); 2,44 [4H, м, -NCH₂(CH₂)₃CH₂]; 2,34 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH₂CH₂); 1,36 и 1,50 м. д. [6H, м, -NCH₂(CH₂)₃CH₂-].

3-(β-Пиперидино)этил-5-фенил-1,2,4-оксадиазол (II). Раствор 0,5 г (1,8 ммоль) амидоксима I в 10 мл ДМСО выдерживают при ~20 °С 10 сут, затем растворитель отгоняют в вакууме,

остаток растворяют в хлороформе и высаживают гексаном. Получают 0,34 г (73%), $T_{пл}$ 83 °С. Найдено, %: С 70,09; Н 7,52; N 16,25. $C_{15}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: С 70,01; Н 7,44; N 16,33. ИК спектр: 1648 ($\nu_{C=N}$), 1584 ($\nu_{C=C}$), 2944, 3104 и 3256 cm^{-1} (ν_{NH_2}). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 7,25...7,86 (5H, м, CO_6H_5); 3,83 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 3,30 и 3,46 [4H, т, $J = 7,0$ Гц, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$]; 3,15 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 1,52, 1,72 и 1,83 м. д. [6H, м, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$].

Гидрохлорид 3-(β -пиперидино)этил-5-фенил-1,2,4-оксадиазола (II \cdot HCl). К раствору 0,39г оксадиазола II в хлороформе добавляют до pH 5 спиртовой раствор HCl, после добавления гексана получено 0,34 г (95%) гидрохлорида II \cdot HCl с $T_{пл}$ 125...126 °С. Найдено, %: С 61,38; Н 6,93; Cl 12,15; N 14,40. $C_{15}H_{20}ClN_3O$. Вычислено, %: С 61,32; Н 6,86; Cl 12,07; N 14,30. ИК спектр: 1664 ($\nu_{C=N}$ и δ_{N-H}); 2300...3100 cm^{-1} (ν_{C-H} и ν_{N-H}). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 13,03 (1H, с, NH); 7,48...7,97 (5H, м, CO_6H_5); 3,84 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 3,36 и 3,46 [4H, т, $J = 7,0$ Гц, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$]; 3,12 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 1,50, 1,76 и 1,86 м. д. [6H, м, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$].

Исследование, представленное в публикации, стало возможным благодаря гранту CRDF N KS2-446.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goncalves H., Secches A. // Bull. Soc. chim. France. — 1970. — N 7. — P. 2589.
2. Каюкова Л. А., Пралиев К. Д., Жумадилдаева И. С. // Изв. Мин. Науки-Акад. наук РК. Сер. хим. — 1999. — № 3. — в печати.

Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев,
И. С. Жумадилдаева, С. Г. Клепикова

Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МН-АН РК,
Алма-Ата 480100
e-mail: adm@chem.academ.alma-ata.su

Поступило в редакцию 26.02.99

СИНТЕЗ 2,4,6-ТРИАЗИДО-3,5-ДИФТОРПИРИДИНА

Последние годы ознаменовались интенсивным развитием работ по созданию высокоспиновых органических материалов на основе ароматических полинитренов [1], однако из-за отсутствия удобных методов получения исходных арилтриазидов проводимые на сегодняшний день исследования высокоспиновых соединений ограничиваются классом квинтетных динитренов. Основная проблема в синтезе арилтриазидов заключалась в трудности замещения трех атомов галогена на азидные группы в молекулах ароматических соединений вследствие электронодонорного характера ($\sigma^+ = -0,54$ [2]) вводимой группы. По этой причине, в частности, реакция пиридина I с азидом натрия в апротонных полярных растворителях останавливалась на стадии образования моноазида II [3]. Между тем, ослабить электронодонорное влияние азидной группы в молекуле соединения II представлялось возможным путем изменения сольватирующих свойств среды. В настоящей работе предложен простой метод синтеза триазида III из коммерчески доступного пиридина I.

Раствор, содержащий 0,2 моль пиридина I и 1 моль азида натрия в 200 мл 10% водного ацетона, перемешивают при комнатной температуре 6 ч, после чего реакционную смесь кипятят 2 недели. Растворитель отгоняют при комнатной температуре в вакууме, остаток промывают водой, сушат на воздухе и хроматографируют на колонке с окисью алюминия, используя систему диэтиловый эфир—петролейный эфир, 2 : 98, в качестве элюента. Соединение дополнительно очищают дистилляцией на установке Kugelrohr (0,01 мм рт. ст., 28 °С), охлаждая конденсат льдом. Триазид III получают в виде бесцветной маслянистой жидкости с выходом 62%.