

Работа подготовлена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arseniadis S., Kyler K. S., Watt D. S. // Org. React. — 1984. — Vol. 31. — P. 3.
2. Pat. 59 27888 JP / Creen Gross Corp. // С. А. — 1984. — Vol. 101. — 130601.

В. М. Кисель, В. А. Ковтуненко

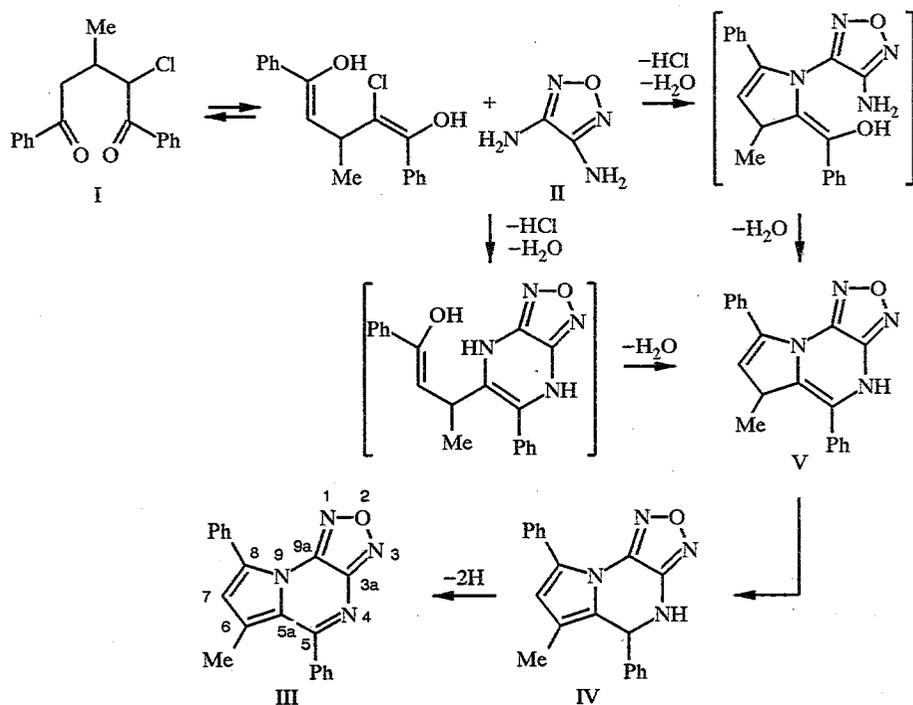
Киевский университет им.Тараса Шевченко,
Киев 252033, Украина
e-mail: kvm@sbet.com

Поступило в редакцию 23.02.99
После доработки 27.04.99

ХГС. — 1999. — № 7. — С. 1001

НОВАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА — 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛО[3,4-*e*]ПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИН

Мы нашли простой путь синтеза производных не известной ранее гетероциклической системы — 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*e*]пирроло[1,2-*a*]пиразина при нагревании в этаноле относительно легкодоступного 2-хлор-1,5-дикетона I [1] и 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазола (II) [2]. Продуктами их взаимодействия являются 6-метил-5,8-дифенил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*e*]пирроло[1,2-*a*]пиразин (III) и его 4,5-дигидропроизводное IV. Образование трициклической системы III (или IV) можно представить следующей схемой:



Замыкание сначала пиррольного, а затем пиразинового циклов или, наоборот, сначала пиразинового, а затем пиррольного, по-видимому, приводит к одному и тому же соединению V, миграция двойной связи в котором из пиразинового в пиррольное ядро дает дигидроструктуру IV. Миграция того же самого типа с перемещением двойной связи из пиразинового в пиррольное ядро ранее отмечалась при образовании пирроло[1,2-а]хиноксалинов из α -окси-1,5-дикетонов и орто-фенилендиамин [3]. Мы показали, что соединение IV легко дегидрируется под действием MnO_2 , образуя ароматическую систему III. Дегидрирование, очевидно, осуществляется уже в процессе реакции, поскольку соединение III является основным, а IV присутствует в реакционной смеси в качестве примеси. Строение III и IV подтверждено ИК, масс- и ЯМР спектрами.

Синтез гетероциклов III и IV. К раствору 0,6 г (2 ммоль) хлоркетона I в 15 мл кипящего этанола добавляют 0,2 г (2 ммоль) диаминофуразана II. Реакционную смесь кипятят 2 ч, упаривают до половины первоначального объема и охлаждают в ледяной бане. Выпавший осадок отфильтровывают и получают 0,4 г (60%) соединения III. Из маточного раствора удаляют растворитель в вакууме, остаток разделяют колоночной хроматографией на силикагеле L 100...250 мк. Петролевым эфиром элюируют 0,07 г (10%) соединения III, а смесью петролейный эфир—этил-ацетат, 3 : 5, — 0,1 г (15%) соединения IV.

Окисление соединения IV MnO_2 . К раствору 0,05 г (0,015 ммоль) соединения IV в эфире добавляют 0,1 г активированной MnO_2 и перемешивают реакционную смесь 3 ч. Раствор фильтруют, фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,03 г (60%) соединения III. Идентифицирован с ранее полученным образцом III путем сравнения ИК спектров.

5,8-Дифенил-6-метил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-е]пирроло[1,2-а]пиразин (III). Выход 75%. $T_{пл}$ 210...211 °C. ИК спектр ($CHCl_3$): 1612 cm^{-1} (C=N); масс-спектр, m/z : 326 [M^+]; спектр ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$): 1,90 (3H, с, CH_3); 6,67 (1H, с, 7-H); 7,50...7,72 м. д. (10H, м, 2Ph); спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 14,5 (CH_3); 119,5 ($C_{(7)}$); 128,4; 129,0; 129,6; 130,2 (10CH, 2Ph); 123,8; 128,9; 129,3; 137,4; 137,8; 142,5; 152,8; 163,9 м. д. (8C). Найдено, %: C 73,60; H 4,24; N 17,10. $C_{20}H_{14}N_4O$. Вычислено, %: C 73,68; H 4,29; N 17,18.

4,5-Дигидро-5,8-дифенил-6-метил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-е]пирроло[1,2-а]пиразин (IV). Выход 15%. $T_{пл}$ 168...170 °C. ИК спектр ($CHCl_3$): 3368 cm^{-1} ; масс-спектр, m/z : 328 [M^+]; спектр ЯМР 1H (250 МГц, $CDCl_3$): 1,90 (3H, с, CH_3); 5,15 (1H, с, NH); 5,77 (1H, с, $H_{(5)}$); 6,25 (1H, с, $H_{(7)}$); 7,50...7,72 м. д. (10H, м, 2Ph). Найдено, %: C 73,10; H 4,77; N 16,94. $C_{20}H_{16}N_4O$. Вычислено, %: C 73,17; H 4,87; N 17,07.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-03-32891).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Московкина Т. В., Высоцкий В. И. // ЖОрХ. — Т. 30. — С. 996.
2. Sobitt M. D. // J. Heterocycl. Chem. — 1968. — Vol. 5. — P. 83.
3. Каминский В. А., Московкина Т. В., Бородин С. В. // ХГС. — 1992. — № 1. — С. 112.

Т. В. Московкина, В. А. Каминский

Дальневосточный государственный университет,
Владивосток 690600, Россия
e-mail: stonik@piboc.marine.su

Поступило в редакцию 27.04.99