

2,8-Диметил-5,6-дигидропирроло[1,2- α ;2',1'- c]пиазин-3-ил(диморфолино)фосфинсульфид. К раствору 1 ммоль дипирролопиазина I и 1 ммоль пиридина в 2 мл бензола при перемешивании и охлаждении льдом добавляют раствор 1 ммоль трехбромистого фосфора в 2 мл бензола. Выдерживают 1 ч при этой температуре. Добавляют 5 мл гептана, осадок отфильтровывают. К фильтрату при охлаждении добавляют раствор 2 ммоль морфолина и 3 ммоль триэтиламина в 5 мл гептана. Выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют 1 ммоль серы и нагревают 1 ч при 80 °С. Раствор упаривают досуха, сухой остаток хроматографируют (этилацетат—петролейный эфир (70...100°), 1 : 3) на силикагеле (100/160), R_f 0,44. Продукт перекристаллизовывают из гептана. Выход 40%. $T_{пл}$ 163 °С (из гептана). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 63,32 м. д., внешний стандарт 85% H_3PO_4 . Спектр ПМР ($CDCl_3$, ТМС): 2,23 (3H, уш. с, 2-CH $_3$); 2,32 (3H, д, $J_{CH_3H} = 0,8$, 8-CH $_3$); 3,03...3,26 (8H, м, CH $_2$ N); 3,61...3,70 (8H, м, CH $_2$ O); 4,02 (2H, м, 6-CH $_2$); 4,85 (2H, м, 5-CH $_2$); 5,92 (1H, д. к., $J_{910} = 3,5$, $J_{HCH_3} = 0,8$, 9-H); 6,08 (1H, д, $J_{HP} = 3,4$, 1-H); 6,24 м. д. (1H, д, $J_{109} = 3,6$, 10-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А. А., Ивонин С. П., Харченко А. В., Козлов Э. С. // ЖОХ. — 1992. — Т. 62. — С. 465.
2. Толмачев А. А., Ивонин С. П., Чайковская А. А., Териковская Т. Е. // ЖОХ. — 1995. — Т. 65. — С. 2059.
3. Теренин В. И., Ручкина Е. Л., Карапетян К. В., Мамаев В. М., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1566.
4. Теренин В. И., Ручкина Е. Л., Лещева И. Ф., Плешкова А. П., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1997. — № 1. — С. 52.

В. И. Теренин, Е. А. Сумцова, С. З. Вацадзе, Н. В. Зык

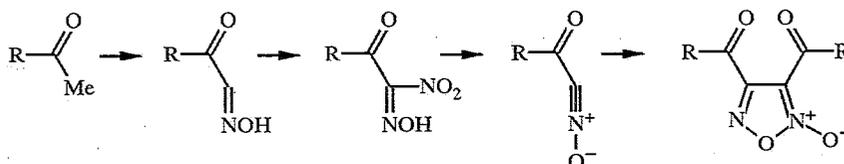
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: vter@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 02.07.99

ХГС. — 1999. — № 9. — С. 1258

О СИНТЕЗЕ 3,4-БИС(ПИВАЛОИЛ)ФУРОКСАНА

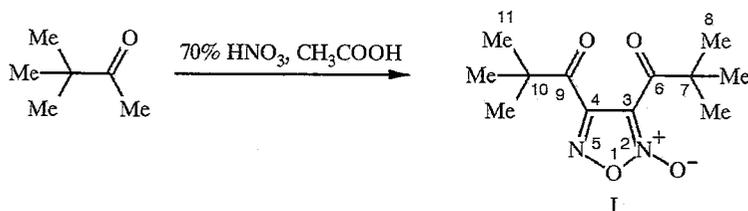
Взаимодействие (алкиларил, гетерил)метилкетонов с разбавленной азотной кислотой в среде уксусной кислоты является одним из методов получения симметричных фуроксанов [1, 2].



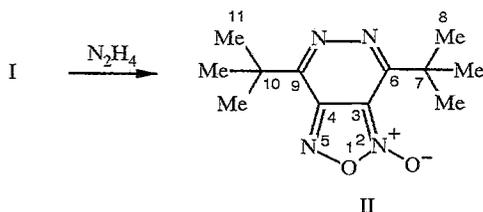
Реакция протекает через стадии нитрозирования кетона, образования нитроловой кислоты и ее превращения в соответствующий нитрилоксид, димеризация которого приводит к симметрично замещенным фуроксанам.

Выход фуроксана зависит как от строения метилкетона, так и от концентрации разбавленной азотной кислоты. Так, арилметилкетонны образуют 3,4-диарилфуроксаны с выходом более 50% при использовании 20...40% HNO_3 . В случае алифатических кетонов эта реакция идет хуже — ацетонилацетон был превращен в соответствующий фуроксан с выходом 10%, ацетоуксусный эфир — 3%, а из пинаколина фуроксановое соединение получить вообще не удалось. Полагают, что причиной столь низкой реакционной способности алифатических кетонопроизводных в этих условиях является трудность их нитрозирования [1].

Нами обнаружено, что при использовании 70% HNO_3 в уксусной кислоте в присутствии окислов азота (добавка нитрита натрия или азотной кислоты с окислами азота) 3,4-ди(2,2-диметилпропаноил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид (3,4-бис(пivalоил)фуроксан) (I) образуется с выходом около 25%.



Строение полученного 3,4-бис(пivalоил)фуроксана I доказано получением из него фуроксанопиридазина-4,7-ди(*трет*-бутил) [1,2,5]оксадиазоло-[3,4-*d*]пиридазин-1-оксида (II) при взаимодействии с гидразингидратом аналогично [3].



3,4-Ди(2,2-диметилпропаноил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид (I). Смесь 60 г (0,6 моль) пинаколина и 160 мл уксусной кислоты нагревают до 80...90 °С, добавляют 0,1 г NaNO_2 , по каплям смесь 120 мл уксусной кислоты и 102 мл 70% HNO_3 , поддерживая температуру в пределах 95...100 °С (реакция экзотермична, имеет индукционный период). Реакционной массе дают самопроизвольно охладиться до комнатной температуры и оставляют на два дня, после чего выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в пентане. Полученный раствор промывают 5% раствором Na_2CO_3 (до прекращения газовой выделению), водой, обрабатывают активированным углем и высушивают безводным CaCl_2 . После удаления растворителя получают 19 г (25%) соединения I. Бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} 30$ °С. ИК спектр: 2344, 1740, 1712, 1644, 1616, 1492, 1080 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (ДМСО): 1,34 (CH_3 , $\text{CH}_3\text{—C}(9)$); 1,20 м. д. ($\text{CH}_3\text{—C}(7)$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО): 25,82 ($\text{C}(11)$); 25,21 ($\text{C}(8)$); 44,40 ($\text{C}(7)$); 45,79 ($\text{C}(10)$); 112,26 ($\text{C}(3)$); 153,01 ($\text{C}(4)$); 196,08 ($\text{C}(6)$); 197,08 м. д. ($\text{C}(9)$). Найдено, %: С 56,3; Н 7,2; N 10,8. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,6; Н 7,1; N 11,0.

4,7-Ди(*трет*-бутил) [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-1-оксид (II). К раствору 3 г (0,059 моль) 98% гидразингидрата в 20...30 мл уксусной кислоты добавляют при перемешивании и комнатной температуре 3 г (0,012 моль) 3,4-бис(пivalоил) фуроксана I, выдерживают реакционную массу при комнатной температуре в течение суток, после чего выливают в ледяную воду и отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 2,4 г (81%) желтых блестящих кристаллов соединения II. $T_{\text{пл}} 95$ °С. ИК спектр: 2928, 1672, 1592, 1536, 1520, 1500, 1448, 1420, 1408, 1380, 1368, 1004, 984, 976 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (ДМСО): 1,55 (CH_3 , фуразан), 1,4 м. д. (CH_3 , фуроксан). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО): 28,29 ($\text{C}(11)$); 27,18 ($\text{C}(8)$); 37,76 ($\text{C}(7)$); 38,19 ($\text{C}(10)$); 108,68 ($\text{C}(3)$); 145,50 ($\text{C}(4)$); 155,96 ($\text{C}(6)$); 160,82 м. д. ($\text{C}(9)$). Найдено, %: С 57,3; Н 7,5; N 22,2. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 57,6; Н 7,2; N 22,4.

