

К. А. Волкова, В. Н. Елохина, А. С. Нахманович,
Л. И. Ларина, А. И. Албанов

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
2-ФЕНИЛ(2-ФУРИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗИНГИДРОБРОМИДОВ
ИЗ БЕНЗОИЛ(2-ФУРОИЛ)ГИДРАЗИНОВ И 1,3-ДИБРОМПРОПИНА

Реакция бензоил(2-фурил)гидразинов с 1,3-дибромпропином при нагревании в ацетонитриле при молярном соотношении реагентов 1:1 или 1:2 приводит исключительно к замещенным 2-фенил(2-фурил)-1,3,4-оксадиазингидробромидам.

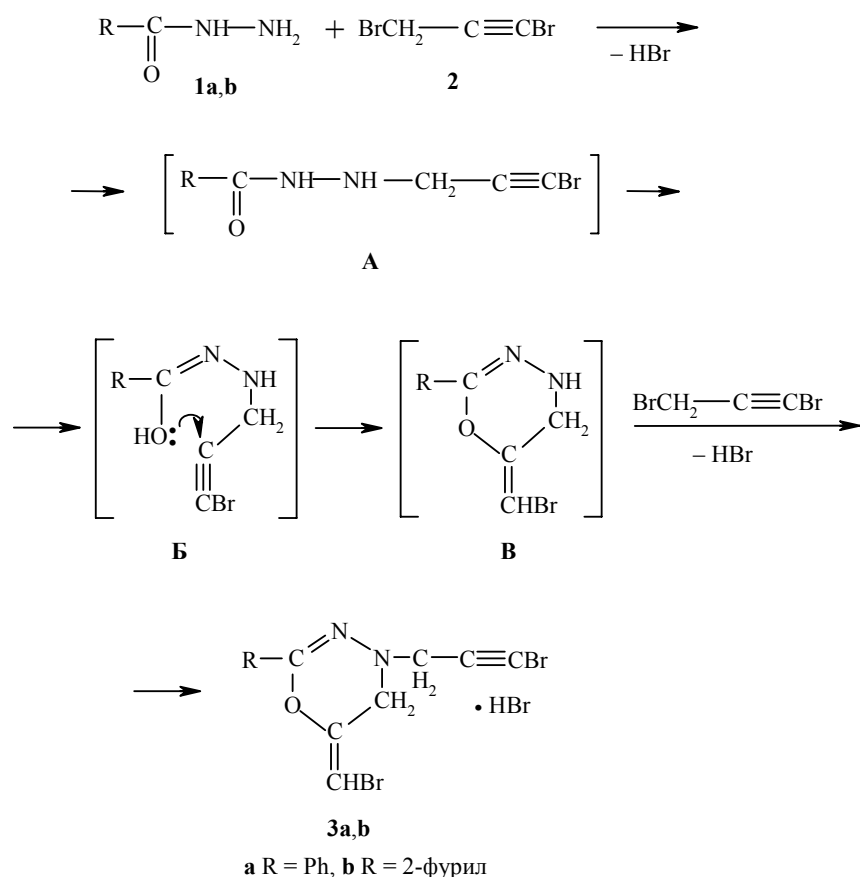
Ключевые слова: бензоилгидразин, 1,3-дибромпропин, замещенные 1,3,4-оксадиазингидробромиды, 2-фурилгидразин, гетероциклизация.

Бензоилгидразин реагирует с иодистым метилом в бензоле в присутствии натрия с образованием 1-бензоил-1-метилгидразина [1]. Взаимодействие 1,1-диметилгидразина с пропаргилбромидом и 1,3-дибромпропином в абсолютном ацетонитриле при 20 °С сопровождается кватернизацией по третичному атому азота с образованием 1,1-диметил-1-(пропин-1-ил)гидразинийбромида и 1,1-диметил-1-(3-бром-2-пропин-1-ил)гидразинийбромида соответственно [2, 3]. Реакцией 1,1-диметилгидразина с 1-ароил-2-бромацетиленами при 20 °С в MeCN с выходом 50–69% получены 1-(2-ароил-1-бромвинил)-1,1-диметилгидразинийбромиды [4].

Нами обнаружено, что при взаимодействии бензоилгидразина (**1a**) и 2-фурилгидразина (**1b**) с 1,3-дибромпропином **2** в ацетонитриле при нагревании (80 °С) в качестве единственных продуктов реакции образуются 6-бромметилен-4-(3-бром-2-пропин-1-ил)-2-фенил(фурил-2)-5H-1,3,4-оксадиазингидробромиды **3a,b** с выходами 45 и 66%, эквимольное соотношение реагентов 68 и 80% при двойном избытке ацетилена **2**.

На первой стадии реакции происходит отщепление молекулы бромистого водорода, приводящее к образованию 1,2-замещенных гидразинов **A**, которые выделить не удастся. В результате амидимидной таутомерии соединения **A** в растворе MeCN образуют ацетиленовые интермедиаты **B**, которые в условиях синтеза при нагревании легко циклизуются в замещенные 1,3,4-оксадиазины **B**. Последние, реагируя еще с одной молекулой 1,3-дибромпропина **2** образуют 6-бромметилен-4-(3-бром-2-пропин-1-ил)-2-фенил(2-фурил)-5H-1,3,4-оксадиазингидробромиды **3a,b**.

Строение соединений **3a,b** подтверждено результатами элементного анализа, данными ИК спектров и спектров ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁵N.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Bruker-25 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400, 100 и 40 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.) и нитрометан (для ^{15}N).

6-Бромметилден-4-(3-бром-2-пропин-1-ил)-2-фенил-5Н-1,3,4-оксадиазингидробромид (3a). К раствору 1.36 г (0.01 моль) бензоилгидразина **1a** в 40 мл сухого ацетонитрила прибавляют по каплям при перемешивании раствор 3.96 г (0.02 моль) 1,3-дибромпропина **2** в 10 мл сухого ацетонитрила. Затем реакцию смесь медленно нагревают до 80 °С и перемешивают при этой температуре 5 ч. Ацетонитрил частично испаряют, добавляют 40 мл сухого хлороформа и охлаждают до 0 °С. Выпавший вязкий осадок перекристаллизовывают из сухого метанола. Полученный кристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодным метанолом и сушат в вакууме. Получают 3.07 г (68%) соединения **3a**, белые кристаллы, т. пл. 159–160 °С.

При эквимолярном соотношении реагентов из 1.36 г (0.01 моль) соединения **1a** и 1.98 г (0.01 моль) 1,3-дибромпропина **2** получают 1.04 г (56% в расчете на 1,3-дибромпропин) соединения **3a**. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3015, 3250 (CH_2), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1640 ($\text{C}=\text{N}$), 1545 ($\text{C}=\text{C}$), 1295 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 745 ($\text{C}-\text{Br}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.88 (2H, с, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 3.94 (2H, с, CH_2 в цикле); 7.37 (1H, с, $=\text{CHBr}$); 7.46–7.74 (5H, м, C_6H_5); 9.74 (1H, ш. с, HBr). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.18 ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 46.31 ($\equiv\text{CBr}$); 62.22 (CH_2 в цикле); 75.75 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 110.74 ($=\text{CHBr}$); 127.43, 128.44, 131.61, 133.52 (C_6H_5); 128.92 ($\text{C}=\text{CHBr}$); 165.70 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: -229.6 ($\text{C}=\text{N}$), -299.7 ($\text{N}-\text{CH}_2$). Найдено, %: С 34.65; Н 2.40; Br 53.15; N 6.08. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 34.59; Н 2.44; Br 53.22, N 6.21.

6-Бромметилен-4-(3-бром-2-пропин-1-ил)-2-(2-фурил)-5Н-1,3,4-оксадиазингидробромид (3b) получают аналогично соединению **3a** из 1.26 г (0.01 моль) 2-фуроилгидразина **1b** и 3.96 г (0.02 моль) 1,3-дибромпропина **2** в 40 мл сухого ацетонитрила при 80 °С. Выход соединения **3b** 3.52 г (80%), белые кристаллы, т. пл. 140–142 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3010, 3220 (CH_2), 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1630 ($\text{C}=\text{N}$), 1570 ($\text{C}=\text{C}$), 1290 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 720 ($\text{C}-\text{Br}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.89 (2H, с, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 3.96 (2H, с, CH_2 в цикле); 7.36 (1H, с, $=\text{CHBr}$); 6.61–7.84 (3H, м, фурил); 9.81 (1H, ш. с, HBr). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.18 ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 46.72 ($\equiv\text{CBr}$); 62.46 (CH_2 в цикле); 75.59 ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 110.51 ($=\text{CBr}$); 128.72 ($\text{C}=\text{CHBr}$); 111.86, 114.31, 145.45, 146.43 (фурил); 157.14 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –235.6 ($\text{C}=\text{N}$), –304.7 ($\text{N}-\text{CH}_2$). Найдено, %: С 29.66; Н 1.94; Br 54.62; N 6.37. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 29.93; Н 2.04; Br 54.42; N 6.35.

При эквимольном соотношении реагентов из 1.26 г (0.01 моль) соединения **1b** и 1.98 г (0.01 моль) 1,3-дибромпропина **2** получают 1.19 г (66% в расчете на 1,3-дибромпропин) соединения **3b**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Hinman, M. Flores, *J. Org. Chem.*, **24**, 660 (1959).
2. R. F. Smith, K. J. Coffman, *Synth. Commun.*, **12**, 801 (1982).
3. В. Н. Елохина, Л. И. Ларина, А. С. Нахманович, В. А. Лопырев, *ЖОХ*, **70**, 1860 (2000).
4. В. Н. Елохина, А. С. Нахманович, Л. И. Ларина, О. В. Шишкин, В. Н. Баумер, В. А. Лопырев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1536 (1999).

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: k301@iirioch.irk.ru

Поступило 15.05.2005