

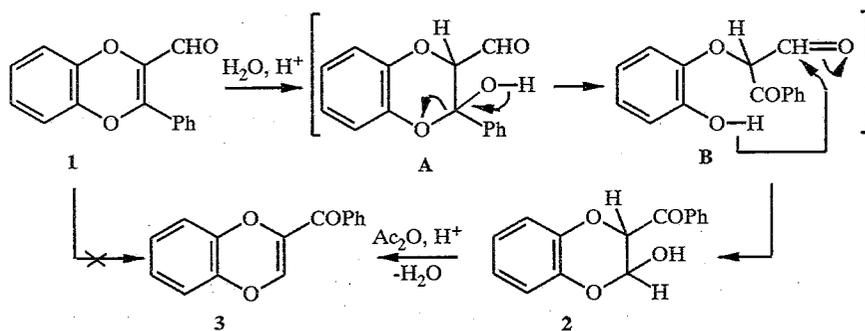
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ
2-ФЕНИЛ-3-ФОРМИЛ-1,4-БЕНЗОДИОКСИНА

Ключевые слова: 1,4-бензодиоксины, гидратация, дегидратация, рециклизация.

3-Формил-2-этилбензо[*b*]фуран при обработке соляной кислотой рециклизуется в изомерный кетон — 3-пропионилбензо[*b*]фуран [1].

Специфика аналогичного превращения 2-фенил-3-формил-1,4-бензодиоксина (1) состоит в следующем. При действии соляной кислоты происходит присоединение воды по кратной связи неароматического гетерокольца. Образовавшийся полукеталь А неустойчив и в условиях реакции рециклизуется. По-видимому, происходит обычное кольчато-цепное таутомерное превращение до также неустойчивой негетероциклической гидроксидикарбонильной формы В, в которой внутримолекулярное присоединение гидроксильной группы идет по более реакционноспособному формильному карбонилу. В итоге образуется устойчивый гетероциклический полуацеталь (2). Отсутствие в спектре ЯМР ¹H сигнала альдегидного протона подтверждает строение соединения. Дегидратация до кетона (3), изомерного исходному альдегиду 1, протекает не самопроизвольно, а при обработке ацетангидридом с сернокислотным катализом.



Представляемые превращения препаративно удобны. Соединения 1—3 — новые 1,3-дизэлектрофилы, в которых один из реакционных центров находится в гетерокольце. Соединения такого типа [2] могут реагировать с динуклеофилами с размыканием исходного цикла и незаменимы в синтезах многих функционализированных гетероциклов.

2-Фенил-3-формил-1,4-бензодиоксин (1). Получают реакцией Вильсмейера из 4.6 мл (60 ммоль) ДМФА, 1.1 мл (12 ммоль) хлорокси фосфора и 2.1 г (10 ммоль) 2-фенил-1,4-бензодиоксина (получен по методу [3]) при 20 °С за 24 ч. Смесь обрабатывают раствором 6.12 г ацетата натрия тригидрата в 7 мл воды и подогревают при перемешивании до начала кристаллизации. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водой и пропанолом-2. Выход 2.27 г (95%). Т. пл. 106—107 °С (из пропанола-2). ИК спектр: 1625 (C=C), 1654 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ацетон-d₆): 6.89—7.04 (4H, м, C₆H₄); 7.57—7.74 (5H, м, C₆H₅); 9.2 м. д. (1H, с, CH=O). Найдено, %: С 75.85; Н 4.31. C₁₅H₁₀O₃. Вычислено, %: С 75.62; Н 4.23.

3-Бензоил-2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин-2-ол (2). Смесь 1.19 г (5 ммоль) соединения 1 и 2 мл уксусной кислоты подогревают до гомогенизации, добавляют раствор 0.1 мл концентрированной соляной кислоты в 1 мл воды, кипятят до начала кристаллизации продукта, а затем выдерживают 45 мин при 95—100 °С. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водным пропанолом-2, 1 : 1. Выход 1.21 г (94%). Т. пл. 171—174 °С (из уксусной кислоты). ИК спектр: 1680 (C=O), 3420 см⁻¹ (O—H). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-d₆): 5.65 (1H, д, СНС=O, J = 6.9 Гц); 5.79 (1H, с, OH); 6.82—6.98 (4H, м, C₆H₄); 7.53—8.02 м. д. (6H, м, C₆H₅ + ОСНО). Найдено, %: С 70.21; Н 4.63. C₁₅H₁₂O₄. Вычислено, %: С 70.30; Н 4.72.

2-Бензоил-1,4-бензодиоксин (3). Смесь 2.08 г (8.1 ммоль) соединения 2, 6 мл уксусного ангидрида и 1 капли концентрированной серной кислоты перемешивают 15 мин. Добавляют 0.82 г (8.4 ммоль) ацетата калия и кипятят при перемешивании 2 мин. После остывания добавляют при перемешивании и охлаждении проточной водой смесь 6 мл воды и 6 мл 25% водного аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают водой и водным пропанолом-2, 1 : 1. Выход 1.93 г (100%). Т. пл. 80—81 °С (из пропанола-2). ИК спектр: 1620 (C=C), 1640 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, ацетон-d₆): 6.83—7.05 (4H, м, C₆H₄); 7.02 (1H, с, ОСН); 7.50—7.81 м. д. (5H, м, C₆H₅). Найдено, %: С 75.55; Н 4.29. С₁₅H₁₀O₃. Вычислено, %: С 75.62; Н 4.23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Hubert-Habari, K. Takagi, A. Cheutin, R. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, N 5, 1587 (1966).
2. H. C. van der Plas, *Ring Transformation of Heterocycles*, Acad. Press, L., N.Y., 1, 2, (1973).
3. И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский, *ЖОрХ*, 25, № 6, 1269 (1989).

И. Б. Дзвинчук

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 253660
e-mail: iochkiev@sovam.com

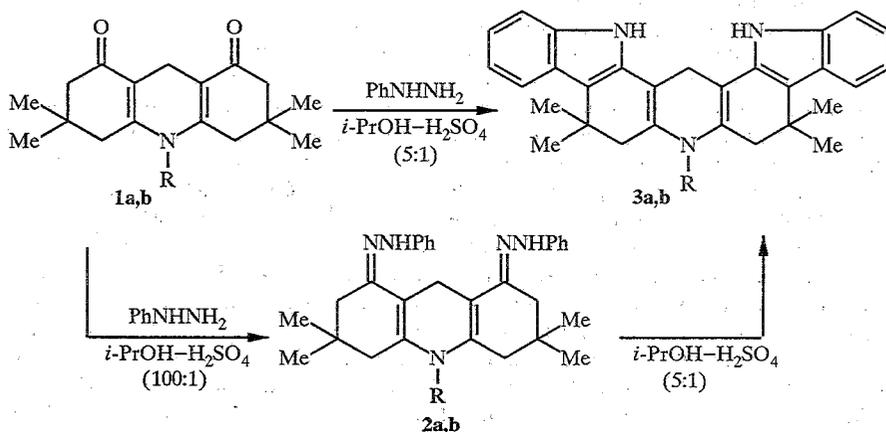
Поступило в редакцию 20.10.99

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФИШЕРА В ПОСТРОЕНИИ 16-R-ГЕКСАГИДРОБИСИНДОЛО- [2,3-*α*:3',2'-*j*]АКРИДИНОВ

Ключевые слова: бисфенилгидразоны 1,8-диоксодекагидроакридинов, 16-R-гексагидробисиндоло [2,3-*α*:3',2'-*j*]акридины, 1,8-диоксодекагидроакридины, полиаза-гетероциклы, перегруппировка Фишера.

Бисфенилгидразон 3,3,6,6-тетраметил-1,8-диоксооктагидроакридина при нагревании с P₂O₅ в метансульфоновой кислоте преобразуется в продукт перегруппировки Фишера — тетрагидробисиндоло [2,3-*α*:3',2'-*j*]акридин, содержащий центральный пиридиновый цикл [1].

Нами осуществлен синтез новых соединений ряда 6,6,9,9-тетраметил-N-метил(фенил)-6,7,8,9,15,16-гексагидробисиндоло [2,3-*α*:3',2'-*j*]акридина, основой которого является перегруппировка Фишера бисфенилгидразонов N-замещенных декагидроакридин-1,8-дионов 2a,b. Реакция протекает без предварительного выделения последних в одну стадию при нагревании акридиндионов 1a,b фенилгидразином в смеси изопропиловый спирт—конц. H₂SO₄ при объемном соотношении 5 : 1. Выходы продуктов 3a,b составляют 55—59%.



В более мягких условиях ($i\text{-PrOH} : \text{H}_2\text{SO}_4$ 100 : 1) реакция останавливается на образовании бисфенилгидразонов **2a,b** (выход ~64%). Последние в спиртово-кислой среде ($i\text{-PrOH} : \text{H}_2\text{SO}_4$ 5 : 1) легко перегруппировываются в гексагидробисиндолакридины **3a,b** с высокими выходами.

Таким образом, нами впервые показана применимость реакции Фишера к построению полиазагетероциклических систем, содержащих в своей структуре индольный и 1,4-дигидропиридиновый фрагменты.

Бисфенилгидразон 3,3,6,6,9-пентаметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-диона (**2a**). Смесь 10 ммоль акридиндиона **1a**, 30 ммоль фенилгидразина, 30 мл $i\text{-PrOH}$ и 0.3 мл H_2SO_4 кипятят с обратным холодильником 4 ч, затем выливают в 200 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой (2×20 мл) и сушат. Выход 63%. Т. пл. 229—231 °С (из этанола). ИК спектр: 1550, 1600 (C=C—C=N); 3050 (Ph); 3300 cm^{-1} (NH). Спектр ЯМР ^1H : 8.75 (2H, уш. с, NH); 7.45 (4H, м, H_{rH}); 7.15 (6H, с, H_{rH}); 3.70 (3H, с, NMe); 3.30 (2H, с, 9,9- H_2); 2.30 (4H, с, CH_2); 2.16 (4H, с, CH_2); 0.97 м. д. (12H, с, CMe₂). Найдено, %: C 77.13; H 7.92; N 15.16. C₃₀H₃₇N₅. Вычислено, %: C 77.08; H 7.92; N 14.99.

Аналогично получают бисфенилгидразон 3,3,6,6-тетраметил-10-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-диона (**2b**) исходя из акридиндиона **1b**. Выход 64%. Т. пл. 250—252 °С (из этанола). ИК спектр: 1560, 1605 (C=C—C=N); 3050 (Ph); 3320 cm^{-1} (NH). Спектр ЯМР ^1H : 8.82 (2H, уш. с, NH); 7.53 (6H, м, H_{rH}); 7.21 (9H, м, H_{rH}); 3.25 (2H, с, 9,9- H_2); 2.34 (4H, с, CH_2); 2.12 (4H, с, CH_2); 0.98 м. д. (12H, с, CMe₂). Найдено, %: C 77.76; H 7.45; N 14.55. C₃₅H₃₉N₅. Вычислено, %: C 77.72; H 7.23; N 14.84.

6,6,9,9,16-Пентаметил-6,7,8,9,15,16-гексагидробисиндола[2,3- α 3',2'- j] акридин (**3a**). Смесь 10 ммоль акридиндиона **1a**, 30 ммоль фенилгидразина, 10 мл $i\text{-PrOH}$ и 2 мл H_2SO_4 кипятят с обратным холодильником 6 ч, затем выливают в 200 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой (4×50 мл) и сушат. Выход 55%. Т. пл. >350 °С (из этанола). ИК спектр: 1600 (C=C); 3060 (Ph); 3250 cm^{-1} (NH). Спектр ЯМР ^1H : 9.88 (1H, с, NH); 9.74 (1H, с, NH); 7.38 (4H, м, H_{rH}); 7.30 (2H, м, H_{rH}); 6.88 (2H, м, H_{rH}); 4.07 (3H, с, NMe); 3.20 (2H, с, 15,15- H_2); 2.63 (4H, с, CH_2); 1.18 (6H, с, CMe₂); 1.12 м. д. (6H, с, CMe₂). Найдено, %: C 83.47; H 7.22; N 9.83. C₃₀H₃₁N₃. Вычислено, %: C 83.14; H 7.16; N 9.70.

Аналогично получают 6,6,9,9-тетраметил-16-фенил-6,7,8,9,15,16-гексагидробисиндола[2,3- α 3',2'- j] акридин (**3b**) на основе акридиндиона **1b**. Выход 59%. Т. пл. >350 °С (из этанола). ИК спектр: 1600 (C=C); 3070 (Ph); 3260 cm^{-1} (NH). Спектр ЯМР ^1H : 9.90 (1H, с, NH); 9.71 (1H, с, NH); 7.36 (5H, м, H_{rH}); 7.28 (6H, м, H_{rH}); 6.86 (2H, м, H_{rH}); 3.20 (2H, с, 15,15- H_2); 2.65 (4H, с, CH_2); 1.16 (6H, с, CMe₂); 1.08 м. д. (6H, с, CMe₂). Найдено, %: C 85.02; H 6.74; N 8.40. C₃₅H₃₃N₃. Вычислено, %: C 84.85; H 6.67; N 8.48.

Индолола[2,3- α 3',2'- j] акридины **3a,b** получены также из соединений **2a,b** с выходом 90 и 92% соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chi-Ying Hung, T. Höpfer, R. P. Thummel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 115, 12601 (1993).

Т. Г. Николаева, Ю. М. Щекотихин,
Ю. А. Гегманенко, А. П. Кривенько

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410071, Россия
e-mail: seller@sgu.ssu.runnet.ru

Поступило в редакцию 15.12.99

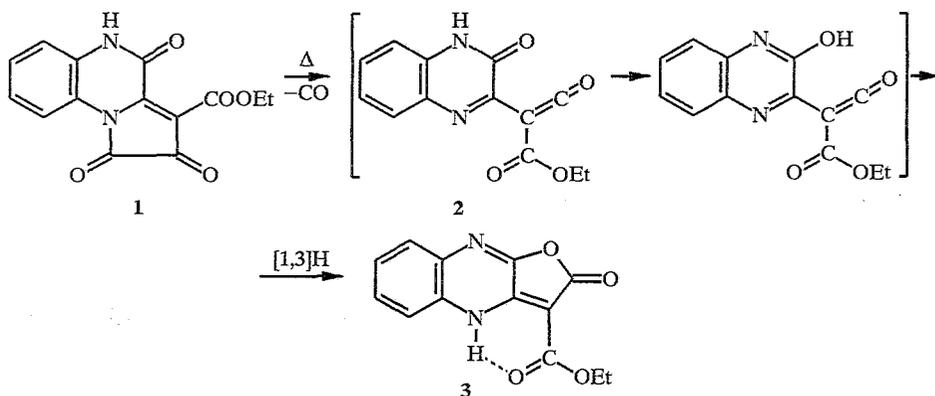
НОВЫЙ ПУТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ АЦИЛ(ИМИДОИЛ)КЕТЕНОВ

Ключевые слова: ацил(имидоил)кетен, 2,3-дигидро-2,3-пирролион, фу-
ро[2,3-*b*]хиноксалин-2-он.

Ацил(имидоил)кетены способны стабилизироваться путем участия в межмолекулярных реакциях [4+2] циклоприсоединения или внутримолекулярно. Внутримолекулярная циклизация ароил(*N*-бензилимидоил)кетенов приводит к образованию замещенных 2-фуранонов и фууроизохинолинонов [1]. *N*-Арилимидоил(ацил)кетены внутримолекулярно циклизуются до замещенных 3-ацил-4-хинолонов вследствие ацилирования кетеновым фрагментом *орто*-положения ароматического кольца при имидоильном атоме азота [2]. В ароил(2-оксо-2Н-1,4-бензоксазин-3-ил)кетенах [3], представителях класса *N*-арилимидоил(ацил)кетенов с недоступным для кетенового фрагмента ароматическим заместителем при имидоильном атоме азота, циклизация с образованием 3-ацил-4-хинолонов невозможна, что приводит к их стабилизации путем участия в межмолекулярной реакции [4+2] циклоприсоединения (димеризации) с образованием замещенных пиридо[2,1-*c*][1,4]бензоксазиндионов [3].

Нами изучен термолит 3-этоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-триона (1), при котором можно было ожидать образование 3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-ил(этоксикарбонил)кетена (2), представителя класса *N*-арилимидоил(ацил)кетенов, не способного к внутримолекулярной циклизации до замещенных 3-ацил-4-хинолонов. Структура кетена 2 не исключает при его стабилизации возможности протекания внутримолекулярной циклизации иного, чем описано выше, типа либо участия в реакции [4+2] циклодимеризации.

При выдерживании соединения 1 при 166—168 °С в течение 20 мин получен 3-этоксикарбонил-2,4-дигидрофуоро[2,3-*b*]хиноксалин-2-он (3), идентифицированный по данным РСА.



По-видимому, образующийся при термическом декарбонилировании соединения 1 кетен 2 стабилизируется путем перехода хиноксалонового фрагмента из амидной в гидроксиминную форму с последующим внутримолекулярным ацилированием гидроксиминной группы ОН кетеновым фрагментом.

3-Этоксикарбонил-2,4-дигидрофуоро[2,3-*b*]хиноксалин-2-он (3). Раствор 0.57 г (2.0 ммоль) соединения 1 в 1.5 мл даутерма А выдерживают при 166—168 °С 20 мин, охлаждают, выпавший осадок соединения 3 отфильтровывают. Выход 0.060 г (11%). Т. пл. 212—214 °С (сразл., из EtOH). ИК спектр, см⁻¹: 3372 (N⁴—H), 1786 (C²=O), 1660 (COOC₂H₅). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): 1,26 (3H, т, J=7.0 Гц, CH₃); 4.27 (2H, к, J=7.0 Гц, CH₂); 7.70 (4H, м, C₆H₄); 13,26 м. д. (1H, с, N⁴—H). Масс-спектр, m/z: 258 [M⁺]. Найдено, %: С 60.44; Н 3.88; N 10.82. С₁₃H₁₀N₂O₄. Вычислено, %: С 60.47; Н 3.90; N 10.85.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-03-32888).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, О. С. Степанов, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 11, 2150 (1999).
2. А. Н. Масливец, О. П. Красных, Л. И. Смирнова, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОРХ*, 25, 1045 (1989).
3. З. Г. Алиев, О. П. Красных, А. Н. Масливец, Ю. С. Андрейчиков, Л. О. Атовмян, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 11, 2154 (1999).

А. Н. Масливец, О. В. Головнина,
О. П. Красных, З. Г. Алиев

Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru

Поступило в редакцию 24.12.99

ХГС.— 2000. — № 3. — С. 418

САМОФИКСИРОВАНИЕ РЕЦИКЛИЗАЦИИ ГИДРАЗОНОВ 2-ФЕНАЦИЛ-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

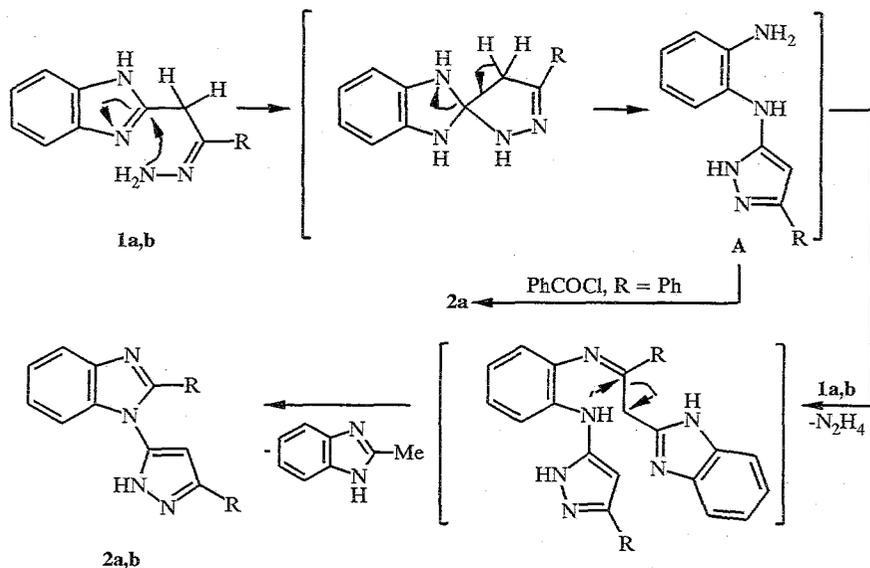
Ключевые слова: бензимидазолы, гидразоны, пиразолы, рециклизация.

Образование пиразола строения А при рециклизации гидразона 2-фенацил-1Н-бензимидазола (1а) можно зафиксировать конденсацией с ацилирующими реагентами — в частности с бензоилхлоридом было получено производное 1-[5(3)-пиразолил]бензимидазола 2а [1].

Мы предприняли попытку проведения рециклизации без ацилирующего реагента. Найдено, что реакция протекает в условиях кислотного катализа, однако и в этом случае основным ее продуктом является то же соединение 2а. Результат можно представить как конденсацию ожидаемого продукта А с исходным гидразоном, идущую, возможно, с промежуточным образованием соединения В.

Аналогично соединение 1b превращается в 2b.

Таким образом, продукты рециклизации гидразонов 2-фенацил-1Н-бензимидазолов настолько реакционноспособны, что в условиях получения могут реагировать с исходными соединениями с образованием 1-[5(3)-пиразолил]бензимидазолов.



2-Фенил-1-[3(5)-фенилпиразол-5(3)-ил]-1H-бензимидазол (2a). Смесь 1 ммоль соединения 1a, 1.5 ммоль *n*-толуолсульфокислоты и 0.1 мл диоксана выдерживают 4 ч при 135 °С, растворяют в 2 мл кипящего пропанола-2, разбавляют 0.3 мл конц. NH₄OH. Продукт выделяют добавлением к кипящему раствору воды до начала кристаллизации. Дальнейшая обработка и физико-химические характеристики продукта соответствуют приведенным в методе [1]. Выход 49%.

2-(4-Метоксифенил)-1-[3(5)-(4-метоксифенил)пиразол-5(3)-ил]-1H-бензимидазол (2b). Смесь 1 ммоль соединения 1b, 1.5 ммоль солянокислого гидразина и 1 мл этиленгликоля выдерживают 5 ч при 135 °С, разбавляют 1 мл пропанола-2, 0.3 мл конц. NH₄OH и 10 мл воды. Выделившееся масло при кипячении и перемешивании переводят в порошок, который кристаллизуют из водного этанола, 1 : 2. Выход 49%. Т. пл. 177—178 °С. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, DMSO-d₆, TMS): 3.77 (3H, с, OCH₃); 3.81 (3H, с, OCH₃); 6.80 (1H, с, 4'-H); 6.97—7.78 (8H, м, 2C₆H₄); 7.24—7.37 ((3H, м, 4-H, 5-H, 6-H); 7.76 (1H, м, 7-H); 13.60 м. д. (1H, м, NH). Найдено, %: C 72.60; H 5.13; N 14.28. C₂₄H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 72.71; H 5.09; N 14.13.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, Э. Б. Русанов, А. Н. Чернега, М. О. Лозинский, *ЖОХ*, 69, 856 (1999).

А. В. Выпирайленко, И. Б. Дзвинчук,
М. О. Лозинский

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 253660
e-mail: iochkiev@ukrpack.net

Поступило в редакцию 14.12.99