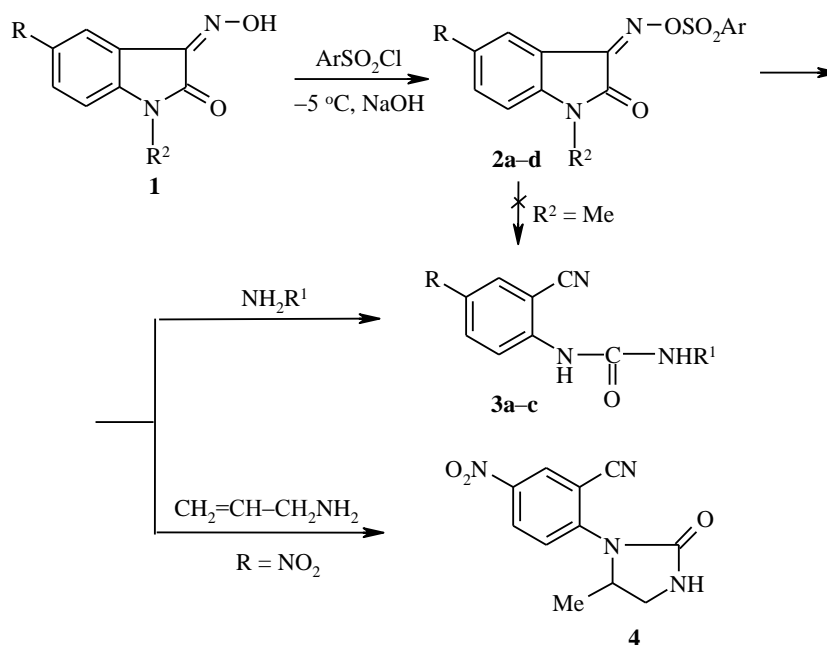


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РАСЩЕПЛЕНИЕ О-АРИЛСУЛЬФОНАТОВ 3-МОНООКСИМОВ ИЗАТИНА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Ключевые слова: О-арилсульфонаты 3-монооксима изатина, N'-арил-N-(2-цианоарил)карбамиды, 5-метил-1-(4-нитро-2-цианофенил)-2-оксоимид-азолидин.

Мы установили, что при взаимодействии оксима **1** с бензол- или толуолсульфохлоридами в растворе ацетона при температуре ниже $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуются соответствующие сравнительно устойчивые арилсульфонаты (**2a,b**) монооксима **1**. При нагревании соединений **2** в растворе ацетона с аминами с высокими выходами образуются N-(2-цианоарил)-N'-R¹-карб-амиды **3a-c**.



2 a, b, d R = H, **c** R = NO₂; **a-c** R² = H, **d** R² = Me; **a** Ar = Ph, **b-d** Ar = 4-MeC₆H₄;
3a-c R = H, **a** R¹ = Ph, **b** R¹ = 4-MeOC₆H₄, **c** R¹ = CH₂Ph

Масс-спектры карбамидов **3** характеризуются высоко интенсивными пиками молекулярных ионов, а также серией характерных для замещенных мочевиных фрагментных ионов 2-NCC₆H₄NH⁺ (m/z 117), 2-NCC₆H₄NH₂⁺ (m/z 118), 2-NCC₆H₄NHCO⁺ (m/z 145) и R¹NCO⁺.

Взаимодействие тозилата 3-монооксима-5-нитроизатина с аллиламином в тех же условиях приводит к образованию с хорошим выходом соединения, по молекулярной массе соответствующего карбамида. Однако его молекулярный ион преимущественно теряет атом водорода (характерно для циклических насыщенных азотистых гетероциклов) или метильную группу, что свидетельствует об образовании циклической структуры **4**.

О-Арилсульфонаты 1-метилзамещенных изатин-3-оксима в реакцию с аминами не вступают и возвращаются в неизменном виде.

О-Бензолсульфонат 3-оксима 2,3-индолдиона (2a). К охлажденному до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 3.24 г (20 ммоль) 3-оксима 2,3-индолдиона (**1**) в 60 мл ацетона добавляют 3.88 г (22 ммоль) бензолсульфохлорида, продолжают перемешивание и охлаждение (чтобы температура не превышала $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и по каплям прибавляют раствор 0.96 г (24 ммоль) NaOH в 10 мл воды.

Смесь перемешивают несколько минут и разбавляют ~50 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 2.95 г (49%) *o*-бензолсульфоната с т. пл. 188–190 °С (из CHCl_3), R_f 0.53 (CHCl_3 –ацетон, 9:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 302 $[\text{M}]^+$ (3), 238 (5), 161 (19), 157 (16), 145 (35), 144 (100), 141 (32), 116 (65), 102 (13), 90 (21), 77 (36).

О-Тозилят 3-оксима 2,3-индолдиона (2b) получают аналогично с выходом 67%, т. пл. 210–211 °С (из CHCl_3). Масс-спектр, m/z (I , %): 316 $[\text{M}]^+$ (2), 252 (7), 171 (12), 161 (22), 155 (38), 145 (28), 144 (100), 116 (72), 102 (6), 91 (95), 89 (80).

О-Тозилят 3-оксима 5-нитро-2,3-индолдиона (2c) получают аналогично предыдущим опытам из раствора 2.07 г (10 ммоль) 3-оксима 5-нитро-2,3-индолдиона, 2.06 г (11 ммоль) *n*-толуолсульфохлорида, 40 мл ацетона, 0.48 г (12 ммоль) NaOH в 5 мл воды с выходом 2.7 г (75%), т. пл. 179 °С (ДМФА– CHCl_3 , 1:1), R_f 0.26 (CHCl_3 –ацетон, 9:1).

О-Тозилят 3-оксима 1-метил-2,3-индолдиона (2d) получают аналогично из раствора 1.76 г (10 ммоль) 3-оксима 1-метил-2,3-индолдиона и 2.06 г (11 ммоль) *n*-толуолсульфохлорида, 20 мл ацетона, 0.48 г (12 ммоль) NaOH в 5 мл воды с выходом 2.98 г (90%), т. пл. 177–178 °С (этилацетат). Масс-спектр, m/z (I , %): 330 $[\text{M}]^+$ (19), 159 $[\text{M-TosO}]^+$ (45), 155 $[\text{Tos}]^+$ (25), 144 $[\text{M-TosO-CH}_3]^+$ (11), 133 $[\text{M-TosO-CN}]^+$ (20), 131 $[\text{M-TosO-CO}]^+$ (15), 103 (5), 102 (8), 91 (100), 76 (5), 69 (19).

N-Фенил-N'-(2-цианофенил)карбамид (3a). Раствор 3.02 г (10 ммоль) бензолсульфоната **2a** и 1.92 г (20 ммоль) анилина в 10 мл диоксана кипятят 30 мин, охлаждают, разбавляют 20 мл воды, осадок отделяют и промывают холодной водой. После кристаллизации из разбавленного этанола (1:1) с активированным углем получают 1.4 г (60%) вещества с т. пл. 162 °С. Мочевина, полученная из *o*-цианоанилина и фенилизоцианата, имеет т. пл. 163 °С [1].

N-(4-Метоксифенил)-N'-(2-цианофенил)карбамид (3b) получают аналогично из 3.02 г (10 ммоль) бензолсульфоната **2a** и 2.46 г (20 ммоль) *n*-анизидина. Выход 1.4 г (52%), т. пл. 186 °С (из этанола), R_f 0.55 (этилацетат–тетрахлорметан, 1:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 267 $[\text{M}]^+$ (75), 237 (22), 236 (84), 150 (27), 149 (100), 145 (34), 144 (52), 123 (12), 118 (22), 117 (11), 107 (8).

N-Бензил-N'-(2-цианофенил)карбамид (3c) получают аналогично из 3.02 г (10 ммоль) бензолсульфоната **2a** и 2.14 г (20 ммоль) бензиламина, выход 48%, т. пл. 255–256 °С (из разбавленного диоксана, 1:1), R_f 0.13 (этилацетат–тетрахлорметан, 1:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 251 $[\text{M}]^+$ (100), 240 (79), 145 (8), 144 (17), 134 (12), 132 (67), 118 (21), 117 (11), 106 (23), 104 (8), 91 (47).

5-Метил-1-(4-нитро-2-цианофенил)-2-оксоимидазолидин (4) получают в аналогичных условиях из 3.62 г (10 ммоль) соединения **2c** и 1.14 г (20 ммоль) аллиламина. Выход 1.9 г (77%), т. пл. 244–246 °С (из разбавленного этанола, 1:1), R_f 0.21 (этилацетат–тетрахлорметан, 1:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 246 $[\text{M}]^+$ (100), 245 (56), 231 (22), 199 (20), 191 (11), 185 (13), 145 (9), 144 (5), 118 (6), 90 (8), 56 (12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Borsche, W. Sander, *Ber.*, **47**, 2815 (1914).

**А. П. Станкявичюс, П. Б. Терентьев^а, Л. Н. Янушене,
П. В. Вайнаускас^б**

*Институт кардиологии,
Каунасский медицинский университет,
Каунас 3007, Литва
e-mail: carsynt@kmu.lt*

Поступило в редакцию 14.07.2003

^а*Химический факультет
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: petr@ms-bioorg.chem.msu.ru*

^б*Каунасский медицинский университет,
Каунас 3000, Литва
e-mail: vraul@kmu.lt*
