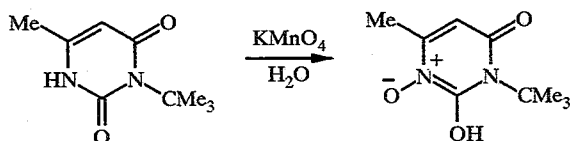


СИНТЕЗ N-ОКСИДА 3-*трет*-БУТИЛ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА

Окисление 6-метилурацила SeO_2 в кипящей уксусной кислоте приводит к образованию оротового альдегида, который не образуется при использовании других окисляющих систем (SeO_2 в воде, конц. H_2SO_4 , диоксане, *трет*-бутаноле, CrO_3 в уксусной кислоте и пиридине, H_2O_2 в щелочной среде и в присутствии солей железа) [1]. Нами обнаружено, что при окислении 3-*трет*-бутил-6-метилурацила перманганатом калия в воде метильная группа в положении 6 не окисляется, а образуется N-оксид 3-*трет*-бутил-6-метилурацила:



К суспензии 18,2 г (0,1 моль) 3-*трет*-бутил-6-метилурацила в 100 мл воды при перемешивании и охлаждении водой по каплям добавляют раствор 15,8 г (0,1 моль) перманганата калия в 300 мл воды в течение 30 мин. Перемешивание продолжают еще на протяжении 30 мин, затем реакционную смесь отфильтровывают от оксида марганца, подкисляют до нейтральной среды, упаривают в вакууме до объема 50 мл и отфильтровывают образовавшиеся блестящие кристаллы. Выход N-оксида 3-*трет*-бутил-6-метилурацила 8 г (40%). Продукт устойчив при хранении, легко растворим в водных щелочах и кислотах при pH 2. $T_{\text{пл}}$ 193 °C (из бензола). Спектр ПМР (дейтероацетон): 9,84 (1H, с, OH); 6,01 (1H, с, H); 2,40 (3H, с, CH_3); 1,42 м. д. (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). В масс-спектре оксида среди других присутствуют малоинтенсивный пик молекулярного иона с m/z 198 и интенсивный пик осколочного иона с m/z 141 $[\text{M}-t\text{-Bu}]^+$. Найдено, %: C 54,14; 54,24; H 7,08; 6,98; N 14,11; 14,18. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 54,30; H 7,08; N 14,14.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлопуло И. А., Гунар В. И., Завьялов С. И. // Изв. АН СССР. — 1967. — № 6. — С. 1388.

А. Ю. Колендо

Киевский университет им. Тараса Шевченко,
Киев 252601, Украина

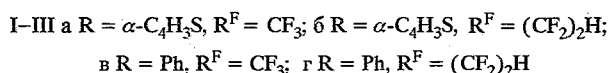
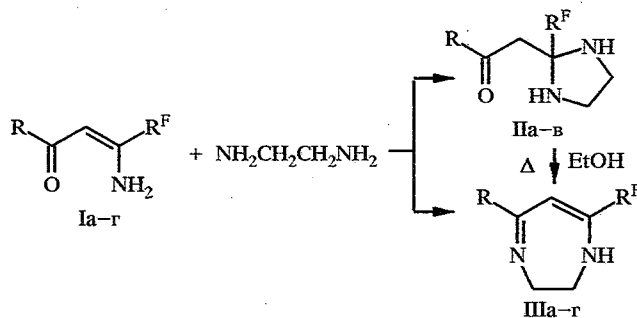
Поступило в редакцию 30.04.98

ХГС. — 1998. — № 6. — С. 847

СИНТЕЗ 2-ФЕНАЦИЛ- И 2-(α -ТЕНОИЛМЕТИЛ)-2-ПОЛИФТОР-АЛКИЛИМИДАЗОЛИДИНОВ

Взаимодействие β -амино- β -полифторалкилвинилкетонов с этилендиамином при кипячении в спирте или бензоле приводит к образованию 2,3-дигидро-1,4-дiazепинов, существующих в иминосенаминной форме и образующихся в результате двух нуклеофильных атак по β -углеродному атому и карбонильной группе [1]. Второе возможное направление реакции, ведущее к замыканию имидазолидинового цикла при двойной атаке по β -углеродному атому с отщеплением молекулы аммиака, на аминокетонах не наблюдалось, хотя об образовании 2-этоксикарбонилметил-2-трифторметилимидазолидина при взаимодействии этилендиамина с этилтрифтороацетатом ранее сообщалось [2].

Нами впервые установлено, что аминокетоны (Ia—в) взаимодействуют с этилендиамином при комнатной температуре без растворителя с образованием имидазолидинов (IIa—в) с почти количественным выходом, и только аминокетон (Iг) дает в этих условиях диазепин (IIIг) (выход 74%). При кипячении в спирте в течение 3...6 ч имидазолидины IIa—в с выходами 70...85% превращаются в термодинамически более стабильные диазепины (IIIa—в).



ИК спектры сняты на приборе ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ПМР записаны на спектрометре Tesla BS-567A в CDCl₃, рабочая частота 100 МГц, внутренний стандарт ТМС.

2-(α -Теноилметил)-2-трифторметилимидазолидин (IIa). Выход 95%. $T_{пл}$ 117...118 °С (гексан). ИК спектр: 3355, 3270 (NH); 3125 (=CH); 1635 (C=O); 1515 см⁻¹ (тиофеновое кольцо). Спектр ПМР: 2,71 (2H, уш. с, 2NH); 3,07 (4H, с, CH₂CH₂); 3,28 (2H, с, CH₂); 7,17 (1H, д. д, J_{H4-H5} = 5,0, J_{H3-H4} = 3,7 Гц, 4-Н_{тиоф}); 7,73 (1H, д. д, J_{H4-H5} = 5,0, J_{H3-H5} = 1,2 Гц, 5-Н_{тиоф}); 7,77 (1H, д. д, J_{H3-H4} = 3,7, J_{H5-H3} = 1,2 Гц, 3-Н_{тиоф}). Найдено, %: С 45,31; Н 4,09; N 10,50. С₁₀H₁₁F₃N₂O_S. Вычислено, %: С 45,45; Н 4,20; N 10,60.

2-(α -Теноилметил)-2-(1,1,2,2-тетрафторэтил)имидазолидин (IIб). Выход 92%. $T_{пл}$ 110...111 °С (гексан). ИК спектр: 3330, 3315 (NH); 3135 (=CH); 1640 (C=O); 1520 см⁻¹ (тиофеновое кольцо). Спектр ПМР: 2,79 (2H, уш. с, 2NH); 2,99 (4H, с, CH₂CH₂); 3,24 (2H, с, CH₂); 6,23 (1H, т. т, $^2J_{H-F}$ = 53,6, $^3J_{H-F}$ = 6,3 Гц, CF₂CF₂H); 7,17 (1H, д. д, J_{H4-H5} = 5,0, J_{H3-H4} = 3,7 Гц, 4-Н_{тиоф}); 7,71 (1H, д. д, J_{H4-H5} = 5,0, J_{H3-H5} = 1,0 Гц, 5-Н_{тиоф}); 7,77 (1H, д. д, J_{H3-H4} = 3,7, J_{H5-H3} = 1,0 Гц, 3-Н_{тиоф}). Найдено, %: С 44,72; Н 4,19; N 9,28. С₁₁H₁₂F₄N₂O_S. Вычислено, %: С 44,59; Н 4,08; N 9,45.

2-Фенацил-2-трифторметилимидазолидин (IIв). Выход 96%. $T_{пл}$ 99...100 °С (CCl₄). ИК спектр: 3360, 3330 (NH); 1690 (C=O); 1600, 1580 см⁻¹ (бензольное кольцо). Спектр ПМР: 2,68 (2H, уш. с, 2NH); 3,06 (4H, с, CH₂CH₂); 3,36 (2H, с, CH₂); 7,40...7,63 (3H, м, 3-, 4- и 5-Н_{Ph}); 7,90...8,02 м. д. (2H, м, 2- и 6-Н_{Ph}). Найдено, %: С 55,75; Н 4,94; N 10,94. С₁₂H₁₃F₃N₂O. Вычислено, %: С 55,81; Н 5,07; N 10,85.

2,3-Дигидро-5-(α -тиенил)-7-трифторметил-1H-1,4-дiazепин (IIIa) получен из имидазолидина IIa. Выход 70%. $T_{пл}$ 87...88 °С (гексан). ИК спектр: 3200 (NH); 1610 (C=N); 1575 (C=C); 1530 см⁻¹ (тиофеновое кольцо). Спектр ПМР: 3,55 (2H, т, J = 3,0 Гц, CH₂—NH); 4,00 (2H, уш. с, CH₂—N=); 5,52 (1H, с, =CHD); 7,06 (1H, д. д, J_{H4-H5} = 5,0, J_{H3-H4} = 3,7 Гц, 4-Н_{тиоф}); 7,28...7,41 м. д. (2H, м, 3-Н_{тиоф}, 5-Н_{тиоф}); NH не обнаруживается. Найдено, %: С 48,51; Н 3,80; N 11,27. С₁₀H₉F₃N₂S. Вычислено, %: С 48,77; Н 3,68; N 11,38.

2,3-Дигидро-5-(α -тиенил)-7-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-1H-1,4-дiazепин (IIIб) получен из имидазолидина IIб. Выход 78%. $T_{пл}$ 82...83 °С (гексан—бензол). ИК спектр: 3200 (NH); 1605 (C=N); 1570 (C=C); 1525 см⁻¹ (тиофеновое кольцо). Спектр ПМР: 3,52 (2H, т, J = 3,0 Гц, CH₂—NH); 4,00 (2H, уш. с, CH₂—N=); 5,60 (1H, с, =CHD); 6,25 (1H, т. т, $^2J_{H-F}$ = 53,6, $^3J_{H-F}$ = 5,5 Гц, CF₂CF₂H); 7,05 (1H, д. д, J_{H4-H5} = 4,9, J_{H3-H4} = 3,9 Гц, 4-Н_{тиоф}); 7,28...7,41 м. д. (2H, м, 3-Н_{тиоф}, 5-Н_{тиоф}); NH не обнаруживается. Найдено, %: С 47,46; Н 3,49; N 10,03. С₁₁H₁₀F₄N₂S. Вычислено, %: С 47,48; Н 3,62; N 10,07.

2,3-Дигидро-5-фенил-7-трифторметил-1H-1,4-дiazепин (IIIв) получен из имидазолидина IIв. Выход 85%. $T_{пл}$ 148...149 °С (CCl₄) (лит. данные [1]: $T_{пл}$ 147,5 °С). ИК спектр: 3210 (NH);

1615 (C=N); 1580 (C=C); 1530, 1490 cm^{-1} (бензольное кольцо). Спектр ПМР: 3,46 (2H, т, $J = 3$ Гц, $\text{CH}_2\text{—NH}$); 3,99 (2H, уш. с, $\text{CH}_2\text{—N=}$); 5,28 (1H, с, =CH); 4,7...5,6 (1H, уш. с, NH); 7,44 м. д. (5H, с, C_6H_5). Найдено, %: С 59,75; Н 4,49; N 11,78. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: С 60,00; Н 4,62; N 11,66.

2,3-Дигидро-5-фенил-7-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-1H-1,4-дiazепин (IIIг) получен из аминокетона Iг. Выход 74%. $T_{\text{пл}}$ 123...124 °С (CCl_4) (лит. данные [1]: $T_{\text{пл}}$ 121,5 °С). ИК спектр: 3215 (NH); 1605 (C=N); 1575 (C=C); 1530, 1490 cm^{-1} (бензольное кольцо). Спектр ПМР: 3,48 (2H, т, $J = 3,0$ Гц, $\text{CH}_2\text{—NH}$); 4,05 (2H, уш. с, $\text{CH}_2\text{—N=}$); 5,39 (1H, с, =CH); 6,27 (1H, т. т, $^2J_{\text{H—F}} = 53,5$, $^3J_{\text{H—F}} = 5,6$ Гц, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$); 7,3...7,6 м. д. (5H, м, C_6H_5); NH не обнаруживается. Найдено, %: С 57,49; Н 4,24; N 10,22. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_2$. Вычислено, %: С 57,35; Н 4,44; N 10,29.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33373).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашкевич К. И., Айзикович А. Я., Постовский И. Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1981. — № 2. — С. 455.
2. Slusarczyk G. M. J., Joullie M. M. // J. Org. Chem. — 1971. — Vol. 36. — P. 37.

В. Я. Сосновских, М. Ю. Морозов

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького, Екатеринбург 620083,
Россия
e-mail: vyacheslav.sosnovskikh@usu.ru

Поступило в редакцию 16.01.98