

Можно предположить, что реакция начинается с присоединения ацетилендикарбонового эфира по атому азота N(5), которое сопровождается ароматизацией пиридинового фрагмента. Затем следует разрыв связи N—C(1) в результате нуклеофильной атаки другой молекулы ацетилендикарбонового эфира. Нельзя исключить, что промежуточным соединением этого необычного превращения является аддукт соединения I с двумя молекулами ацетилендикарбонового эфира.

8-Нитро-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилпиридо[1,2-*a*]бензимидазол (II, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) — желтые кристаллы, *T*<sub>пл</sub> 196...197 °С (из бензола), *R*<sub>f</sub> 0,4 (силуфол, этилацетат—гептан, 3 : 1). Спектр ПМР (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 3,97; 3,99; 4,10; 4,30 (12H, 4с, CO<sub>2</sub>Me); 8,16 (1H, д, *J*<sub>67</sub> = 8 Гц, 6-Н); 8,54 (1H, д, д, *J*<sub>76</sub> = 8, *J*<sub>79</sub> = 2 Гц, 7-Н); 8,66 м. д. (1H, д, *J*<sub>97</sub> = 2 Гц, 9-Н). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 445 (M<sup>+</sup>, 100), 414 (35, M—CH<sub>3</sub>OH), 387 (12, M—CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 329 (70, M—2CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 271 (49, M—3CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 213 (21, 4—CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

Авторы выражают благодарность ГКРФ по ВО за финансовую поддержку проведенных исследований (НТП «Тонкий органический синтез», грант ФТ-15).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Простаков Н. С., Варламов А. В., Шендрик И. В., Крапивко А. П., Головцов Н. И. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 239.

А. В. Варламов, Е. А. Савиткина, А. И. Чернышев,  
А. П. Крапивко

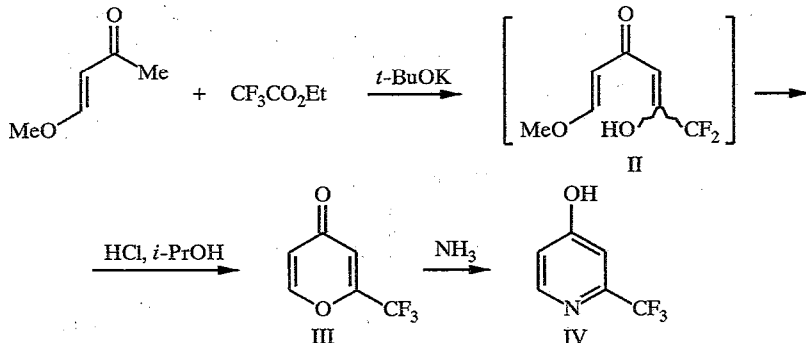
Российский университет дружбы народов,  
Москва 117198

Поступило в редакцию 25.04.97

ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1137.

### НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-ГИДРОКСИ-2-ТРИФТОРМЕТИЛПИРИДИНА

4(1H)-Пиридины и их конденсированные аналоги, замещенные перфторалкильными группами, в последние годы находят все более широкое применение как гербициды и регуляторы роста растений [1, 2], а также в синтезе лекарственных препаратов [3]. Родоначальник этого ряда соединений 4-гидрокси-2-трифторметилпиридин (IV) получен недавно в результате трехстадийной схемы на основе 4-амино-5,5,5-трифтор-3-пентен-2-она [4]. В настоящем сообщении нами предлагается двухстадийный способ синтеза гидроксипиридина IV исходя из коммерческого *транс*-4-метокси-3-бутен-2-она (I):



Продукт II конденсации эфира енола I с этилтрифторацетатом без выделения из реакционной массы подвергался кислотнo-каталитической циклизации в пиранон III. Последний может быть использован в реакции с аммиаком или первичными аминами как удобный предшественник не только гидроксипиридина IV, но и различных N-замещенных 4(1H)-пиридинонов.

2-Триформетил-4H-пиран-4-он (III,  $C_6H_3F_3O_2$ ). К взвеси 14,6 г (0,13 моль) трет-бутилакалия в 100 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении до  $-15^\circ C$  добавляют по каплям смесь 10,0 мл (0,1 моль) свежеперегнанного соединения I и 14,2 мл (0,12 моль) этилтрифторацетата в течение 30 мин. После 3 ч перемешивания реакционную массу нейтрализуют 7,8 мл (0,13 моль) ледяной уксусной кислоты, разбавляют 50 мл воды и водный слой экстрагируют эфиром ( $5 \times 15$  мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, остаток после отгонки эфира растворяют в 150 мл изопропилового спирта, добавляют 2,5 мл 35% соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 45 мин. Остаток после удаления спирта фракционируют при пониженном давлении. Получают 6,6 г (40%) пиранона III.  $T_{кип}$   $71...73^\circ C$  (17 гПа).  $n_D^{20}$  1,4402.  $T_{пл}$   $21...22^\circ C$  (пентан—Et<sub>2</sub>O). ИК спектр ( $CCl_4$ ): 1680, 1645, 1635  $cm^{-1}$ . Спектр ПМР (60 МГц,  $CCl_4$ ): 7,90 (1H, д,  $J = 5,8$  Гц, 6-H); 6,67 (1H, д,  $J = 2,5$  Гц, 3-H); 6,35 м. д. (1H, д, д,  $J = 5,8$ ,  $J = 2,5$  Гц, 5-H). Масс-спектр,  $m/z$  (отн. интенсивность, %): 164 ( $M^+$ , 10), 163(100), 144(16), 136(4), 135(7), 115(5), 94(76), 75(7), 69(22), 53(10). Найдено, %: C 44,08; H 1,96. Вычислено, %: C 43,92; H 1,84.

4-Гидрокси-2-триформетилпиридин (IV,  $C_6H_4F_3NO$ ). К раствору 1 г (6 ммоль) пирана III в 5 мл метанола добавляют 0,7 мл (9 ммоль) 25% водного аммиака. Смесь нагревают при кипении в течение 6 ч. Остаток после удаления метанола кристаллизуют из бензола. Получают 0,7 г (70%) пиридина IV.  $T_{пл}$   $123...124^\circ C$  (из хлороформа). ИК спектр ( $CCl_4$ ): 3565, 1615, 1588  $cm^{-1}$ . Спектр ПМР (60 МГц,  $CDCl_3$ ): 10,76 (1H, с, OH); 8,11 (1H, д,  $J = 5,8$  Гц, 6-H); 7,09 (1H, д,  $J = 2,3$  Гц, 3-H); 6,85 м. д. (1H, д, д,  $J = 5,8$ ,  $J = 2,3$  Гц, 5-H). Масс-спектр,  $m/z$ : 164 ( $M^+ + 1$ , 100), 163 ( $M^+$ , 73).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee L. F., Sing Y. L. // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 380.
2. Pat. 276204 EP / Lee L. F., Spear K. L., Ruminski P. G., Dhingra O. P. // С. А. — 1989. — Vol. 110. — 57519v.
3. Adam S. // Tetrahedron. — 1989. — Vol. 45. — P. 1409.
4. Васильев Л. С., Азаревич О. Г., Богданов В. С., Уграк Б. И., Божарева М. Н., Дорохов В. А. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 1702.

В. И. Тыворский, Д. Н. Бобров

Белорусский государственный университет,  
Минск 220050

Поступило в редакцию 09.07.97

ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1138.

#### НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ИЗОХИНО[2,3-*a*]ХИНАЗОЛИНОВ

Известен лишь один метод синтеза производных гетероциклической системы изохино[2,3-*a*]хиназолина, основанный на взаимодействии *o*-(бромметил)фенилацетонитрила с эфиром антраниловой кислоты [1].

Мы нашли, что при взаимодействии алкиловых эфиров 2-хлор-5-нитробензойной кислоты с 6-R-2-цианометилхиназолонами-4 (Ia,б) в кипящем диметилформамиде в присутствии эквимольного количества поташа образуются изохино[2,3-*a*]хиназолины (IIa,б).