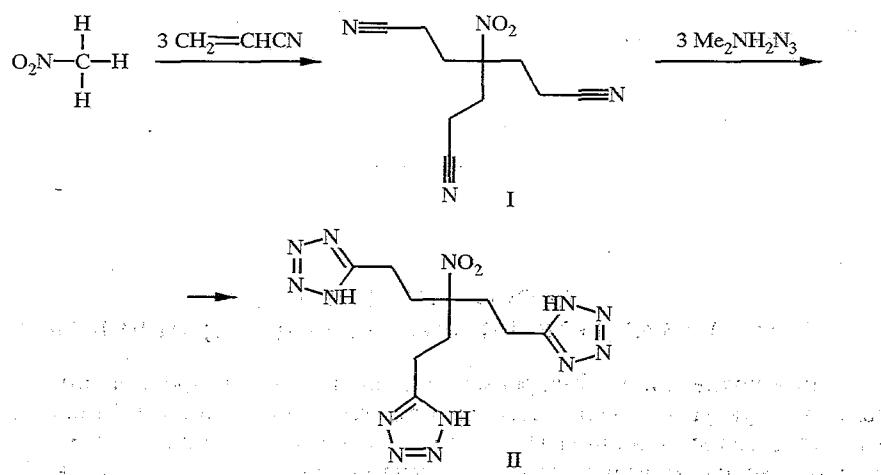


ТРИС[2-(ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ЭТИЛ]НИТРОМЕТАН — ПЕРВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ ТЕТРАЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Открытоцепные разветвленные структуры («молекулы-осьминоги»), имеющие терминальные азолильные группы, рассматриваются как высокоеффективные полидентатные лиганды для связывания ионов металлов в устойчивые комплексы [1]. Сообщается о синтезе подобных структур, содержащих на концах ветвей имидазолильные и пиразолильные циклы. Однако до сих пор не были получены молекулы-осьминоги, содержащие терминальные NH-тетразолильные фрагменты. Вместе с тем именно NH-тетразолодержащие полидентатные лиганды представляют, по-видимому, наибольший интерес [2, 3].

Мы предлагаем простой, универсальный путь синтеза разветвленных полиядерных NH-тетразолодержащих систем, основанный на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения алкиламмонийазидов к нитрилам, механизм которой рассмотрен в работе [4]. Ввиду низких энтропийных параметров этого процесса до сих пор в качестве исходных субстратов не рассматривались разветвленные полинитрильные соединения. Подобного рода полифункциональные нитрилы могут быть получены путем цианетирирования акрилонитрилом большинства субстратов, содержащих подвижные атомы водорода [5]. В качестве первого примера приводим схему синтеза трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана.



Строение трис(тетразолилэтил)нитрометана II подтверждено методами ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР.

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометан (II, C₁₀H₁₅N₁₃O₂). Выход 60%. $T_{пл}$ 211 °C (разл.). ИК спектр (КBr): 3200...3000 (NH), 2888 (CH₂), 1584, 1352 (NO₂), 1432, 1240, 1108, 1048, 1024 cm^{-1} (тетразол). Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, ДМСО-D₆): 2,55 (6H, уш. с, CH₂CN₄H), 3,01 (6H, уш. с, CH₂CH₂CN₄H), 4,93 м. д. (3H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (50,3 МГц, ДМСО-D₆): 155,110 (C-тетразол), 92,665 (C—NO₂), 32,020 (CH₂CH₂CN₄H), 17,905 м. д. (CH₂CN₄H).

Анализ пространственного строения нитрила I и тетразола II, проведенный методами молекулярной механики (MM2) и квантовой химии (MNDO), выявил структурные особенности, обусловленные заменой нитрильных групп на тетразолильные, — например, существенное изменение взаимного расположения атомов водорода метиленовых групп при

переходе от соединения I к соединению II. Этот эффект отражается на характере спин-спинового взаимодействия протонов указанных групп. Так, в спектре протонного резонанса соединения I наблюдаются характерные триплеты групп CH_2 , которые при замене нитрильных групп на тетразолильные (соединение II) преобразуются в уширенные синглеты.

В ближайшее время будут представлены результаты рентгеноструктурного анализа соединения II.

Авторы признательны Международному научному фонду (грант S96-3332) за финансовую поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hartshorn C. M., Steel P. J. // Aust. J. Chem. — 1995. — Vol. 48. — P. 1587.
2. Downard A. J., Steel P. J., Steenwijk J. // Aust. J. Chem. — 1995. — Vol. 48. — P. 1625.
3. Колдобский Г. И., Островский В. А. // Усп. химии. — 1994. — № 63. — С. 797.
4. Островский В. А., Поплавский В. С., Колдобский Г. И., Ерусалимский Г. В. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1214.
5. Bruson H. A. // Org. React. — 1949. — Vol. 5. — P. 79.

В. Ю. Зубарев, В. А. Островский

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт,
Санкт-Петербург 198013

Поступило в редакцию 11.06.96

ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1133

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-ОКСО-2,3,4,7-ТЕТРАГИДРОТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИДИНОВ

Ранее показано, что 2-карбамоилметилтио-1,4-дигидропиридины в смеси соляной и уксусной кислот дегидратируются с образованием 2-цианометилтио-1,4-дигидропиридинов [1], а при окислении 4-(4-пиридинил)замещенного 3-циано-2-карбамоилметилтио-1,4-дигидропиридина нитритом натрия в уксусной кислоте наряду с целевым пиридином как побочный продукт с выходом 29% получается 7-(4-пиридинил)-2,3,4,7-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиридин (Ia) [2].

Нами установлено, что 2,3,4,7-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиридины Ia и Iб—г образуются при кипячении в уксусной кислоте без каких-либо добавок 2-карбамоилметилтио-1,4-дигидропиридинов IIa—г, полученных алкилированием соответствующих тиолатов IIIa—г йодацетатом.

Из 4- или 5-пиридинилзамещенных соединений IIa—г продукты Ia—г получаются с выходами 70...85%. В случае 4-(*n*-хлорфенил)-5-этоксикарбонилзамещенного дигидропиридина IIg реакция протекает значительно медленнее: после 8-часового кипячения в реакционной смеси присутствует в основном исходное соединение, а выход тиазолпиридина Iг составляет всего 25%. По-видимому, нуклеофильный центр пиридинильного заместителя соединений IIa—г в уксусной кислоте протонируется и образовавшийся катион как сильный акцептор способствует увеличению выхода продуктов Ia—г.