

д, CH<sub>2</sub>), 4,92 (1H, д. д, CH), 7,00...7,85 (8H, м, аром. протоны), 8,64 (1H, с, Н—N—Н...N), 9,15 (1H, с, Н—N—Н...N), 11,83 м. д. (1H, с, N—H...O). Выход 71%.

15Н-14-ацетокси-7-метилиндола[1'',2'':1',5']пирроло[3',2':5,6]пиримида[3,4-а]бензимидазол (V, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). T<sub>пл</sub> 291 °С (из уксусного ангидрида), R<sub>f</sub> 0,43 (Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 9:1). ИК спектр (KBr): 1760 (C=O), 1230 см<sup>-1</sup> (C—O—C). Спектр ПМР (100 МГц, ДМСО-D<sub>6</sub>): 2,45 (3H, с, CH<sub>3</sub>—CO<sub>2</sub>-), 3,19 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 4,08 (2H, с, CH<sub>2</sub>), 7,1...8,25 м. д. (8H, м, аром. протоны). Выход 76%.

Данные элементного анализа полученных веществ соответствуют расчетным.

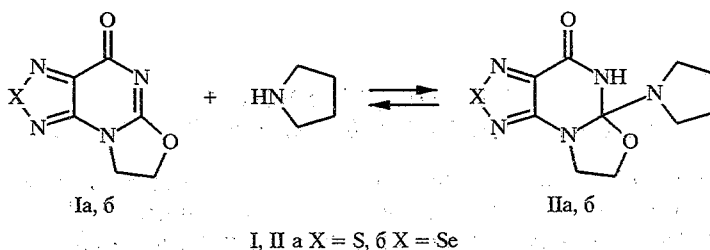
Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол, А. В. Твердохлебов,  
Ф. С. Бабичев

Киевский университет им. Тараса  
Шевченко, Киев 252601

Поступило в редакцию 24.05.96

## σ-КОМПЛЕКСЫ ПИРРОЛИДИНА С ГЕТЕРОАНАЛОГАМИ ПУРИНА

Нами установлено, что 7,8-дигидро-1,2,5-тиадиазоло[3,4-*d*]оксазо-ло[2,3-*b*]-7Н-пиримидин-4-он (Ia) [1] и полученный аналогичным способом селенсодержащий аналог (Iб) образуют ковалентные σ-комплексы с вторичными циклическими аминами (пирролидином, морфолином, пиперидином). Комплексы с пирролидином (IIa,б) выделены с количественным выходом и стабильны в кристаллическом состоянии.



Данные спектроскопии ПМР указывают на обратимый характер реакции: в растворе комплекса II в CDCl<sub>3</sub> через семеро суток зафиксирован свободный пирролидин и около 23% исходного субстрата I.

Сравнение спектров ПМР и ЯМР <sup>13</sup>С исходного субстрата Ia (ДМСО-D<sub>6</sub>): 4,47 (2H, т, J = 8 Гц, CH<sub>2</sub>), 4,95 (2H, т, J = 8 Гц, CH<sub>2</sub>), 44,1 и 63,42 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 141,1 (C<sub>5</sub>), 152,8 (C<sub>2</sub>), 162,8 (C<sub>4</sub>), 163,5 (C<sub>6</sub>) и его σ-комплекса IIa: 1,95 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,68 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,73 (2H, т, J = 5 Гц, CH<sub>2</sub>), 25,2 и 50,9 (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 51,6 и 57,4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 142,5 (C<sub>5</sub>), 156,7 (C<sub>2</sub>), 158,0 (C<sub>6</sub>), 160,3 (C<sub>4</sub>), позволяет сделать вывод о том, что присоединение нуклеофила кроме эффектов, связанных с переносом заряда на π-электронодефицитный гетероцикл, сопровождается значительным перераспределением структурных деформаций сопряженной трициклической системы. Изменения в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С при нуклеофильных ассоциативных процессах с участием моно- и бициклических структур имеют более простой характер [2, 3].

**5a-Пирролидино-5,5a,7,8-тетрагидро-1,2,5-тиадиазоло[3,4-d] оксазоло[2,3-b]-(7H)-пиримидин-4-он (Па).** К взвеси 0,2 г (1 ммоль) соединения Ia в 30 мл метанола добавляют 2-кратный избыток пирролидина. В течение 30 мин осадок переходит в раствор, а затем выделяются белые игольчатые кристаллы. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством метанола и сушат на воздухе. Получают 0,25 г (95%) соединения Па,  $T_{пл}$  180...182 °С.  $M^+$  267. ИК спектр (вазелиновое масло): 3360, 1660, 1650  $см^{-1}$ . Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 1,95 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,68 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,73 (2H, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 4,37 (2H, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 44,90, Н 4,90, N 26,26.  $C_{10}H_{13}N_5O_2S$ . Вычислено, %: С 44,94, Н 4,87, N 26,22.

**5a-Пирролидино-5,5a,7,8-тетрагидро-1,2,5-селенадиазоло[3,4-d] оксазоло[2,3-b]-(7H)-пиримидин-4-он (Пб).** К взвеси 0,24 г (1 ммоль) соединения Ib в 20 мл метанола добавляют избыток пирролидина. После того как осадок растворится, реакционную массу разбавляют диэтиловым эфиром и охлаждают. Выделившиеся желтые игольчатые кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 0,28 г (90%) соединения Пб,  $T_{пл}$  180...185 °С.  $M^+$  314. ИК спектр (вазелиновое масло): 3300, 1630, 1620  $см^{-1}$ . Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 1,99 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,70 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>), 4,07 (2H, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 4,47 (2H, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 38,26, Н 4,20, N 22,23.  $C_{10}H_{13}N_5O_2Se$ . Вычислено, %: С 38,22, Н 4,14, N 22,29.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ю. И., Явовольский А. А., Кукленко Е. А., Тимофеев О. С. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 272.
2. Ременников Г. Я., Пироженов В. В., Дяченко И. А. // ХГС. — 1992. — № 1. — С. 101.
3. Henk C. van der Plas, Valery N. Charushin, Beb van Veldhuizen // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 1354.

А. А. Явовольский, Е. А. Кукленко, В. Я. Горбатюк,  
Э. И. Иванов, Р. Ю. Иванова

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Одесса 270080

Поступило в редакцию 25.05.96

ХГС. — 1996. — № 7 — С. 1001.

#### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-МЕТИЛ-2,3-ДИГИДРОФУРО[3,2-с]КУМАРИНА

Фурукумарины представляют собой важный класс природных соединений и обладают ценными физиологическими свойствами [1, 2].

В результате выдерживания фенола с аллилмалоновой кислотой при 60...70 °С в присутствии хлорокиси фосфора и хлористого цинка синтезирован 2-метил-2,3-дигидрофуро[3,2-с]кумарин (I). Соединение I образуется, по-видимому, в результате циклизации 3-аллил-4-гидрокси-

