

δ , CH₂), 4,92 (1H, д, д, CH), 7,00...7,85 (8H, м, аром. протоны), 8,64 (1H, с, H—N—H...N), 9,15 (1H, с, H—N—H...N), 11,83 м. д. (1H, с, N—H...O). Выход 71%.

15H-14-апетокси-7-метилиндоло[1",2":1',5']пирроло[3',2':5,6]пириимило[3,4-*a*]бензимидазол (V, C₂₂H₁₆N₄O₂). *T_{пл}* 291 °C (из уксусного ангидрида), *R_f* 0,43 (Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 9 : 1). ИК спектр (KBr): 1760 (C=O), 1230 см⁻¹ (C—O—C). Спектр ПМР (100 МГц, DMSO-D₆): 2,45 (3Н, с, CH₃—CO₂—), 3,19 (3Н, с, CH₃), 4,08 (2Н, с, CH₂), 7,1...8,25 м. д. (8Н, м, аром. протоны). Выход 76%.

Данные элементного анализа полученных веществ соответствуют расчетным.

Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол, А. В. Твердохлебов,

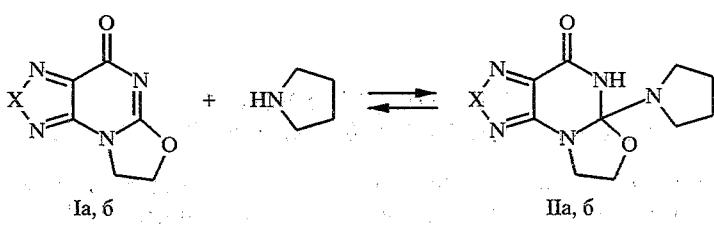
Ф. С. Бабичев

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*]оксазоло[2,3-*b*]-7Н-пиридин-4-он (Ia) [1] и полученный аналогичным способом селенодержащий аналог (Ib) образуют ковалентные σ -комплексы с вторичными циклическими аминами (пирролидином, морфолином, пиперидином). Комплексы с пирролидином (IIa,b) выделены с количественным выходом и стабильны в кристаллическом состоянии.



Данные спектроскопии ПМР указывают на обратимый характер реакции: в растворе комплекса II в CDCl_3 через семеро суток зафиксирован свободный пирролидин и около 23% исходного субстрата I.

Сравнение спектров ПМР и ЯМР ^{13}C исходного субстрата Ia (ДМСО-D₆): 4,47 (2H, т, $J = 8$ Гц, CH₂), 4,95 (2H, т, $J = 8$ Гц, CH₂), 44,1 и 63,42 (CH₂CH₂), 141,1 (C₅), 152,8 (C₂), 162,8 (C₄), 163,5 (C₆) и его σ -комплекса IIa: 1,95 (4H, м, 2CH₂), 3,68 (4H, м, 2CH₂), 3,73 (2H, т, $J = 5$ Гц, CH₂), 25,2 и 50,9 (CH₂)₄, 51,6 и 57,4 (CH₂CH₂), 142,5 (C₅), 156,7 (C₂), 158,0 (C₆), 160,3 (C₄), 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 ^{13}C 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]-(7Н)-пиридин-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 Pa, $T_{пл}$ 180...182 °С. M^+ 267. ИК спектр (вазелиновое масло): 3360, 1660, 1650 cm^{-1} . Спектр ПМР ($\text{ДМСО}-\text{D}_6$): 1,95 (4Н, м, 2CH_2), 3,68 (4Н, м, 2CH_2), 3,73 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2), 4,37 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2). Найдено, %: С 44,90, Н 4,90, N 26,26. $C_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$. 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]-(7Н)-пиридин-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 Pb, $T_{пл}$ 180...185 °С. M^+ 314. ИК спектр (вазелиновое масло): 3300, 1630, 1620 cm^{-1} . Спектр ПМР ($\text{ДМСО}-\text{D}_6$): 1,99 (4Н, м, 2CH_2), 3,70 (4Н, м, 2CH_2), 4,07 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2), 4,47 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2). Найдено, %: С 38,26, Н 4,20, N 22,23. $C_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 38,22, Н 4,14, N 22,29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ю. И., Яволовский А. А., Кукленко Е. А., Тимофеев О. С. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 272.
2. Ременников Г. Я., Пироженко 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. Яволовский, 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-c]КУМАРИНА

Фурокумарины 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-c]кумарин (I). Соединение I образуется, по-видимому, в результате циклизации 3-аллил-4-гидрокси-

