

Из хлорида Ib в аналогичных условиях продукт II образуется с выходом менее 5%.

Нитрильная группа в соединении II чрезвычайно активна. Так, уже при длительной выдержке его в воде образуется соответствующий амид (III). Спектр ПМР III (DMCO-D₆): 8,3 и 7,9 (2H, с, NH₂), 5,8 (1H, с, CH), 4,41 (2H, к, J = 7,0 Гц, CH₂), 4,12 (2H, к, J = 7,0 Гц, CH₂), 1,36 (3H, т, J = 7,0 Гц, CH₃) и 1,16 м. д. (3H, т, J = 7,0 Гц, CH₃).

5-(1-Карбэтокси-1-циано)метил-4-карбэтокси-1,2,3-тиадиазол (II). К раствору, полученному при добавлении 0,19 г (8,4 ммоль) натрия к 10 мл абсолютного циануксусного эфира, добавляют 1 г (4,2 ммоль) соединения Ia и реакцию массу выдерживают, перемешивая, 1 ч при 70 °С. К реакционной смеси добавляют 100 мл эфира, выпавшую натриевую соль соединения II отфильтровывают и промывают эфиром (3 × 10 мл). Полученную соль растворяют в 20 мл воды, подкисляют соляной кислотой до pH 1, отфильтровывают осадок, промывают холодной водой (2 × 10 мл). Выход 75%, T_{пл} 94...96 °С. Найдено, %: С 44,82, Н 4,10, N 15,40, S 11,70. C₁₀H₁₁N₃O₄S. Вычислено, %: С 44,60, Н 4,12, N 15,60, S 11,91.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demaree P., Doria M., Muchowski J. M. // J. Heterocycl. Chem. — 1978. — Vol. 15. — P. 1811.
2. L'abbe G., Vanderstede E. // J. Heterocycl. Chem. — 1989. — Vol. 26. — P. 1295.
3. Моржерин Ю. Ю., Тарасов Е. В., Бакулев В. А. // ХГС. — 1994. — № 4. — С. 548.

Е. В. Тарасов, Ю. Ю. Моржерин, В. А. Бакулев

Уральский государственный технический университет — УПИ, Екатеринбург 620002

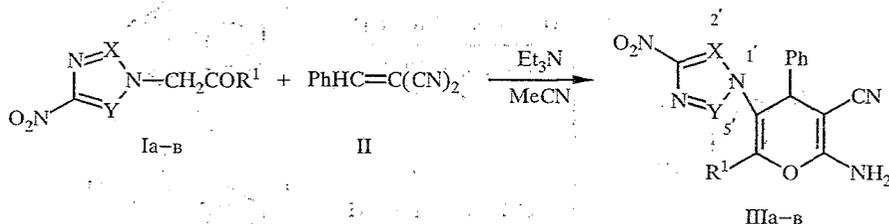
Поступило в редакцию 22.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1698

СИНТЕЗ 2-АМИНО-5-(N-АЗОЛИЛ)ПИРАНОВ

Замещенные 2-аминопираны представляют интерес для практического применения [1] и в качестве полупродуктов в синтезе гетероциклов [2]. Одним из основных методов их получения является взаимодействие β-дикарбонильных соединений с непредельными нитрилами [1]. В то же время реакция последних с монокарбонильными соединениями протекает по-иному. Так, соли N-фенацилпиридиния при взаимодействии с арилиденмалонитрилами в присутствии оснований дают циклопропаны [3].

В отличие от этого изученное нами взаимодействие N-ацетонил- и N-фенацилазолов (Ia—в) с бензилиденмалонитрилом (II) неожиданно приводит к ранее не известным (N-азолил)замещенным пиранам (IIIa—в). Реакция протекает в ацетонитриле в присутствии каталитических количеств триэтиламина при комнатной температуре.



I, III a X = Y = N, R¹ = Me; б X = CH, Y = N, R¹ = Me; в X = Y = CH, R¹ = Ph

Спектры ПМР снимали в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ИК спектры — в таблетках с КВг.

2-Амино-6-метил-5-(5-нитротетразол-2-ил)-4-фенил-4Н-пиран-3-карбонитрил (Ша). Вычислено, %: С 51,69, Н 3,42, N 30,14. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_3$. Найдено, %: С 51,43, Н 3,60, N 29,89. Выход 55%. $T_{\text{пл}}$ 169...170 °С (разл.). Спектр ПМР, δ : 2,10 (3Н, с, Ме), 4,81 (1Н, с, 4-Н), 6,48 (2Н, уш. с, NH_2), 7,2...7,3 м. д. (5Н, м, Нр_б). ИК спектр: 3440, 3325 (ν_{NH_2}), 2210 (ν_{CN}), 1635 (ν_{NH_2}), 1565, 1310 cm^{-1} (ν_{NO_2}).

2-Амино-6-метил-5-(3-нитро-1,2,4-триазол-1-ил)-4-фенил-4Н-пиран-3-карбонитрил (Шб). Вычислено, %: С 55,55, Н 3,74, N 25,91. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$. Найдено, %: С 55,63, Н 3,79, N 26,05. Выход 69%. $T_{\text{пл}}$ 244...245 °С (разл.). Спектр ПМР: 1,97 (3Н, с, Ме), 4,59 (1Н, с, 4-Н), 6,39 (2Н, уш. с, NH_2), 7,3...7,45 (5Н, м, Нр_б), 8,35 м. д. (1Н, с, 5'-Н). ИК спектр: 3470, 3330 (ν_{NH_2}), 2195 (ν_{CN}), 1635 (ν_{NH_2}), 1550, 1310 cm^{-1} (ν_{NO_2}).

2-Амино-5-(4-нитроимидазол-1-ил)-4,6-дифенил-4Н-пиран-3-карбонитрил (Шв). Вычислено, %: С 65,44, Н 3,93, N 18,17. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$. Найдено, %: С 65,57, Н 4,02, N 18,13. Выход 52%. $T_{\text{пл}}$ 123...126 °С (разл.). Спектр ПМР: 4,73 (1Н, с, 4-Н), 6,52 (2Н, уш. с, NH_2), 7,3...7,5 (10Н, м, Нр_б), 7,27 (1Н, уш. с, 2'-Н), 7,96 м. д. (1Н, уш. с, 5'-Н). ИК спектр: 3315 (ν_{NH_2}), 2200 (ν_{CN}), 1645 (ν_{NH_2}), 1540, 1295 cm^{-1} (ν_{NO_2}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабичев Ф. С., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Промоненков В. К., Воловенко Ю. М. // Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С—Н, О—Н и S—Н групп. — Киев: Наукова думка, 1985.
2. Wamhoff H., Kroth E., Strauch C. // Synthesis. — 1993. — P. 1129.
3. Литвинов В. П., Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А., Мортиков В. Ю. // ДАН. — 1989. — Т. 309. — С. 115.

А. В. Самет, А. М. Шестопалов, В. В. Семелов

Институт органической химии РАН
им. Н. Д. Зелинского, Москва 117913

Поступило в редакцию 24.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1699

МОЧЕВИНЫ В МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЕ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА ХИНАЗОЛИНОВ

Известно [1], что мочевины в муравьиной кислоте являются хорошим реагентом для восстановительного аминоформилирования диарилкетонов. В то же время показано, что 2-аминозамещенные диарилкетоны с мочевиной в присутствии конденсирующих реагентов циклизуются в 1,2-дигидрохиназолин-2-оны [2—4].

В данной работе на примере 2-амино-5-хлорбензофенона мы обнаружили, что *орто*-аминобензофеноны с мочевиной в муравьиной кислоте

