

Бензил II. Выход 87%. $T_{пл}$ 95...97 °С.

1-Метил-2-нитро-4,5-дифенилимидазол (III, $C_{16}H_{13}N_3O_2$). Выход 76%. $T_{пл}$ 163...168 °С.
Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 3,75 (3H, с, Me), 7,1...7,6 (10H, м, Ph).

Данные элементного анализа всех синтезированных соединений на С, Н и N соответствуют вычисленным значениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия гетероциклических соединений / Под ред. Р. Эльдерфилда. — М.: ИЛ, 1956. — Т. 5. — С. 344.
2. *Es T., Backeberg O. G.* // J. Chem. Soc. — 1963. — N 3. — P. 1363.
3. *Повстаной М. В., Идзиковский В. А., Кругленко В. П.* // ХГС. — 1981. — № 9. — С. 1284.

А. Ю. Яговкин, А. А. Бакибаев

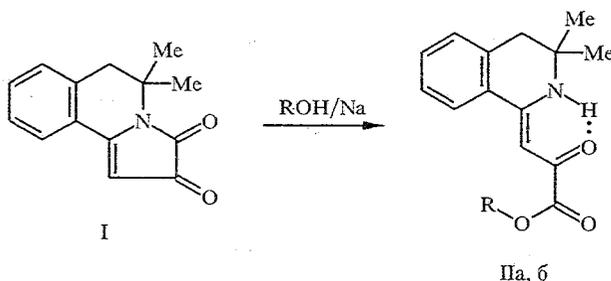
Томский политехнический университет,
Томск 634004

Поступило в редакцию 12.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1696

СИНТЕЗ ЭНАМИНОКЕТОЭФИРОВ РЯДА 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА

Ранее были получены производные 2,3-диоксопирроло[2,1- α]изохинолина [1, 2]. Мы обнаружили, что их пиррольный цикл легко, практически с количественным выходом, раскрывается с образованием соответствующих кетоэфиров IIа,б.



Реакция протекает при непродолжительном (10...15 мин) кипячении соединения I в соответствующем спирте, содержащем эквимольное количество алкоголята натрия. Исходные вещества типа I легкодоступны [1, 2]. Соединения IIа,б сочетают в своей структуре два реакционноспособных фрагмента — енамина и α -дикарбонильную группировку, что дает возможность рассматривать их в качестве новых синтонов для получения биологически активных соединений. Другие способы синтеза кетоэфиров, подобных по структуре енаминам IIа,б, в литературе не известны.

Этиловый эфир (3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиниден-1)пировиноградной кислоты (IIа). Выход 90%. $T_{пл}$ 83...85 °С (из гексана). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,27 (9H, м, 3CH₃), 2,83 (2H, с, 4-H), 4,25 (2H, к, CH₂O), 6,42 (с, HC=), 7,08...7,80 (4H, м, аром.), 11,91 (с, NH). ИК спектр: 1600, 1730 и 3150 cm^{-1} . Найдено, %: С 70,2, Н 6,9, N 5,2. $C_{16}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: С 70,3, Н 7,01, N 5,1.

Изопропиловый эфир (3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиниден-1)пировиноградной кислоты (IIб). $T_{пл}$ 105...107 °С (из гексана). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,28 (6H, с, 2CH₃), 1,31 (6H, д, 2CH₃), 2,81 (2H, с, 4-H), 5,07 (кв, CH—O), 6,37 (с, HC=), 7,25...7,79 (4H,

м, аром.), 11,80 (с, NH). ИК спектр: 1605, 1710 и 3120 см^{-1} . Найдено, %: С 70,9, Н 7,3, N 5,0. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 71,1, Н 7,4, N 4,9.

Данные элементного анализа на С, Н, N для соединений II соответствуют вычисленным значениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Михайловский А. Г., Вахрин М. И. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 963.
2. Михайловский А. Г., Шкляев В. С. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 946.

А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600

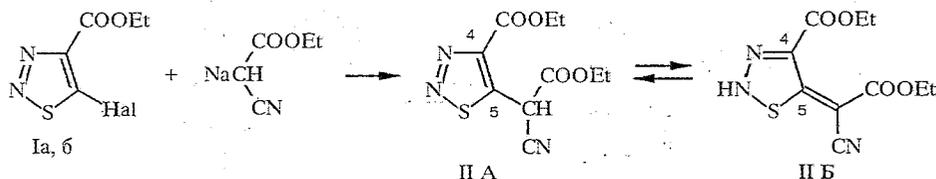
Поступило в редакцию 12.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1697

С-НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В 1,2,3-ТИАДИАЗОЛЕ

Ранее было показано [1—3], что 5-галогено-1,2,3-тиадиазолы легко вступают в реакции замещения с S-, N- и O-нуклеофилами. Вместе с тем С-нуклеофильное замещение для данной гетероциклической системы не известно.

Мы обнаружили, что при взаимодействии бромида (Ia) с натрийцианаксусным эфиром с выходом 75% образуется продукт С-замещения (II).



Ia Hal = Br. б Hal = Cl

В его ИК спектре (KBr) имеются полосы поглощения двух карбоксильных групп при 1690 и 1695, а также полоса поглощения группы CN при 2205 см^{-1} . В спектре ПМР, снятом в ДМСО- D_6 , наблюдаются сигналы протонов двух групп COOEt: 4,26 (2H, к, $J = 7,5$ Гц, CH_2), 4,07 (2H, к, $J = 7,5$ Гц, CH_2), 1,3 (3H, т, $J = 7,5$ Гц, CH_3) и 1,18 м. д. (3H, т, $J = 7,5$ Гц, CH_3). В спектре ПМР, снятом в CDCl_3 , кроме сигналов указанных протонов имеются также широкий синглет при 6,08 и узкий синглет при 5,85 м. д., суммарная интенсивность которых соответствует одному протону. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- D_6) содержит сигналы при 168,83 (CO), 162,88 (CO), 157,68 ($\text{C}_{(4)}$), 140,03 ($\text{C}_{(5)}$), 119,77 (CN), 59,68 (CH_2), 59,15 (CH_2), 14,9 (CH_3) и 14,26 м. д. (CH_3). Спектр, снятый в дейтерохлороформе, отличается тем, что сигнал атома $\text{C}_{(4)}$ смещен в слабое поле на 10,53, а атома $\text{C}_{(5)}$ — в сильное поле на 6,52 м. д.; кроме того, в нем имеется сигнал при 35,09 м. д., который можно отнести к атому углерода группы CH.

Сигналы при 5,85 и 6,08 м. д. в спектре ПМР в CDCl_3 могут относиться к двум таутомерным формам II А, Б (к протону группы CH и NH соответственно). С существованием двух таутомеров, возможно, связано и отсутствие сигналов метиновой группы в спектрах ЯМР, снятых в ДМСО- D_6 .