

Данные элементного анализа соединения II на С, Н и N соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goosen A., Tajaard J. // J. S. Afr. Chem. Inst. — 1975. — N 28. — P. 196.
2. Benson W. P., McBee E. T., Rand L. // Org. Synth. — 1962. — Vol. 42. — P. 73.
3. Slezak F. B., Hirsch A., Rozen I. // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25. — P. 660.
4. Химия. Справочное руководство. — Л.: Химия, 1975. — С. 123.

А. Ю. Яговкин, А. А. Бакибаев, Е. Л. Быстрицкий

Томский политехнический университет,
Томск 634004

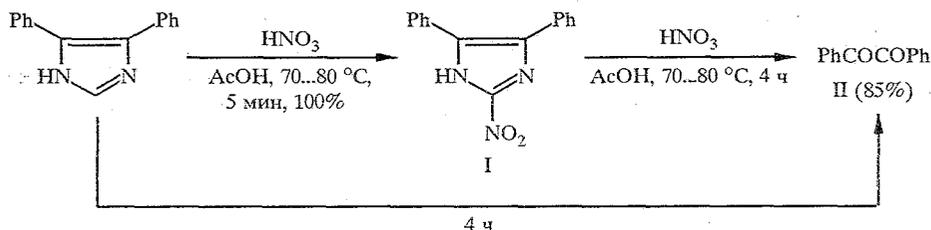
Поступило в редакцию 27.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1695

ОБРАЗОВАНИЕ 2-НИТРОПРОИЗВОДНОГО ПРИ ОКИСЛЕНИИ 4,5-ДИФЕНИЛИМИДАЗОЛА ДО БЕНЗИЛА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Имидазольный цикл обладает высокой устойчивостью к деструктивному действию различных окислителей, в том числе к азотной кислоте. При этом 2-нитропроизводные имидазола не удается синтезировать прямым замещением в имидазольном ядре [1]. Кипячение же 4,5-дифенилимидазола с нитрующей смесью в уксусной кислоте приводит к образованию 4,5-ди(4-нитрофенил)имидазола или 4,4'-динитробензила [2].

Нами установлено, что реакция 4,5-дифенилимидазола с избытком азотной кислоты (свыше 2 моль) в ледяной уксусной кислоте при температуре 70...80 °С за 4 ч дает с высоким выходом бензил II.



Снижение количества азотной кислоты до 1...2 моль за 5 мин приводит к образованию с количественным выходом 2-нитро-4,5-дифенилимидазола I. Последний также количественно образуется при нагревании в уксусной кислоте заведомо приготовленного нами нитрата 4,5-дифенилимидазола. Реакция нитрования 4,5-дифенилимидазола и его нитрата начинается только свыше 70 °С (ТСХ). Любопытно, что N-ацетил-4,5-дифенилимидазол, предварительно полученный кипячением 4,5-дифенилимидазола в уксусном ангидриде, не реагирует с избытком (1...6 моль) азотной кислоты в течение 4 ч.

Таким образом, 2-нитро-4,5-дифенилимидазол под действием азотной кислоты при 70...80 °С окисляется до бензила II. Соединение I в присутствии пиридина реагирует с диметилсульфатом с образованием 1-метил-2-нитро-4,5-дифенилимидазола.

2-Нитро-4,5-дифенилимидазол (I, C₁₅H₁₁N₃O₂). Выход 100%. T_{пл} 200 °С (200...202 °С [3]). ИК спектр, см⁻¹: 1530, 1360 (NO₂). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 10,0 (1H, уш., NH), 7,2...7,6 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО + Cr³⁺): 144,3 (C—NO₂), 133,74 (C₍₄₎), C₍₅₎ имидазола), 128,89 (Ph, C₍₁₎), 126,95 (Ph, C₍₂₎, C₍₃₎, C₍₄₎). Масс-спектр (12 эВ), m/z : M⁺ 266, (M—NO₂)⁺ 220.

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

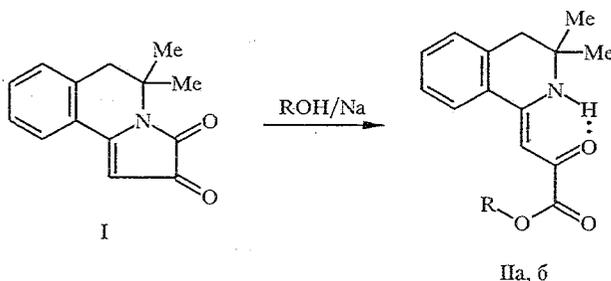
Томский политехнический университет,
Томск 634004

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.



II а R = Et, б R = Me_2CH

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, $3CH_3$), 2,83 (2H, с, 4-H), 4,25 (2H, к, CH_2O), 6,42 (с, $HC=$), 7,08...7,80 (4H, м, аром.), 11,91 (с, NH). ИК спектр: 1600, 1730 и 3150 см^{-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, $2CH_3$), 1,31 (6H, д, $2CH_3$), 2,81 (2H, с, 4-H), 5,07 (кв, $CH-O$), 6,37 (с, $HC=$), 7,25...7,79 (4H,