

Дополнительно из колонки выделяют 0,03 г (10%) гидроксиминолина IV, $T_{пл}$ 198...200 °С (лит. данные 199...200 °С [1]).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beilsteins*. Handbuch der Organischen Chemie. — Berlin: Springer Verlag, 1931. — Bd 27. — S. 77.

Л. В. Андриянкова, А. Г. Малькина, Б. А. Трофимов

Иркутский институт органической химии
СО РАН, Иркутск 664033

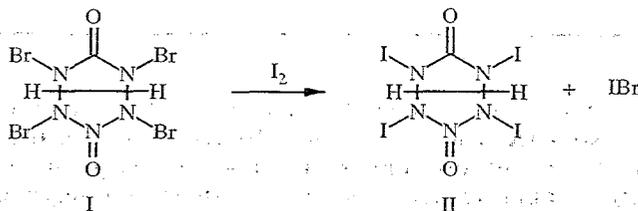
Поступило в редакцию 21.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С.1694

УСПЕШНЫЙ СИНТЕЗ 2,4,6,8-ТЕТРАЙОД-2,4,6,8-ТЕТРА-АЗАБИЦКЛО[3.3.0]ОКТАН-3,7-ДИОНА

Несмотря на то, что N-йодпроизводные амидов [1] и имидов (N-йодсукцинимид [2]) достаточно хорошо известны, попытки синтеза N-йодпроизводных 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (гликолурилы) не привели к успеху, хотя N-хлор- и N-бромзамещенные гликолурилы легко образуются при взаимодействии гликолурилы с молекулярным галогеном в водной среде [3].

Мы нашли, что реакция тетра-N-бромгликолурилы (I) с молекулярным йодом в полярном растворителе (1,4-диоксан, уксусная кислота, уксусный ангидрид) при комнатной температуре с высоким выходом приводит к тетра-N-йодгликолурилу (II) и бромиду йода. Аналогичная реакция тетра-N-хлоргликолурилы с йодом не дает каких-либо N-йодзамещенных соединений.



Так, перемешивают 4,58 г (0,01 моль) тетра-N-бромгликолурилы (I) и 10,1 г (0,04 моль) металлического йода в 10 мл уксусного ангидрида в течение 1 ч. Осадок тетраиодида II отфильтровывают, сушат, получают 5,62 г (87%) соединения; содержание активного йода (йодонитрил) в соединении II 156,1% (вычислено 156,8%). Из маточника отгоняют бромид йода с $T_{кип}$ 116 °С; по данным [4], $T_{кип}$ 116 °С. Кроме того, мы качественно показали образование N-йодпроизводных при взаимодействии других N-бромпроизводных (ацетамида, сукцинимид) с йодом по выделению бромида йода.

Найденный метод синтеза N-йодамидов повышает доступность N-йодпроизводных в органическом синтезе, поскольку методы получения N-бромамидов доступны и просты.

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

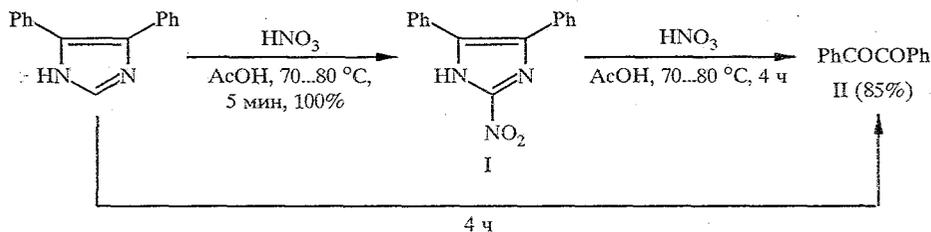
Поступило в редакцию 27.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1695

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

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 ¹³C (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.