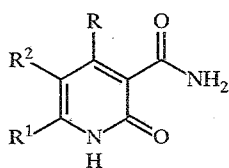


## СИНТЕЗ 2-ОКСООКСАЗОЛО[5,4-*b*]ПИРИДИНОВ И ИХ РЕАКЦИИ С АМИНАМИ

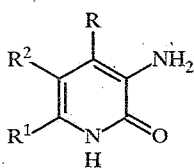
Известно, что 2-оксооксазоло[4,5-*b*]пиридины обладают физиологической активностью [1, 2]. 2-Оксооксазоло[5,4-*b*]пиридины упоминаются лишь в одной работе [3].

Изучая поведение производных 3-аминокарбонилпиридонов (Ia—г) в реакции Гофмана с целью получения соответствующих 3-амино-2(1H)-пиридонов, подобных полученным нами ранее [4, 5], мы обнаружили, что реакция протекает аналогично превращению, которое наблюдал Гребе [6] для амида салициловой кислоты.

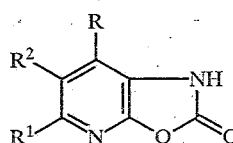
При проведении реакции Гофмана с гипобромитом (гипохлоритом) натрия только соединение Iг образует соответствующее 3-аминопроизводное (IIг), а соединения Ia—в превращаются в оксооксазоло[5,4-*b*]пиридины (IIIa—в). Отметим, что хлорирование пиридонов Ia—в в реакции Гофмана не наблюдалось.



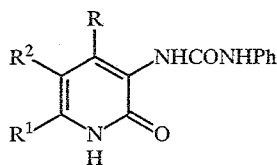
Ia—г



IIa, г



IIIa—в



IVa, в

I—IV а R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Br; б R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Br; в R = CF<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H;  
г R = H, R<sup>1</sup> = COOH, R<sup>2</sup> = Br

2-Оксооксазолопиридины IIIa, в в реакции с анилином дают N-фенилуреидопиридоны (IVa, в), а с более сильными основаниями (бутиламин, диэтиламин, пиперидин, морфолин) получен соответствующий 3-аминопиридон (IIa).

Таким образом, реакция Гофмана в ряду пиридонов открывает широкие возможности синтеза производных 2-оксооксазоло[5,4-*b*]пиридинов, 3-аминопиридинов и 3-N-замещенных уреидопиридонов. Исследования продолжаются.

Соединения Ia—в получены по методике работы [7], соединение Iг — по методике работы [8].

3-Амино-5-бром-4,6-диметил-2(1H)-пиридон (IIa, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>O). T<sub>разл</sub> > 250 °C (EtOH). ИК спектр: 1658, 3271, 3375 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 2,24 (3 H, с, CH<sub>3</sub>), 2,31 (3 H, с, CH<sub>3</sub>), 7,40 (1 H, NH<sub>2</sub>), 7,80 (1 H, NH<sub>2</sub>), 12,04 м. д. (1 H, NH).

3-Амино-5-бром-6-карбокси-2(1H)-пиридон (IIг, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). T<sub>разл</sub> 233...234 °C. ИК спектр: 1689, 1700, 3072, 3344, 3424 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 5,68...6,71 (3 H, м, =CH-, NH<sub>2</sub>), 11,62 м. д. (2 H, NH, OH).

6-Бром-5,7-диметил-2-оксо-(1H)-оксазоло[5,4-*b*]пиридин (IIIa, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). T<sub>разл</sub> > 240 °C (EtOH). ИК спектр: 1650, 1756, 1776, 3108, 3512 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 2,28 (3 H, CH<sub>3</sub>), 2,48 (3 H, CH<sub>3</sub>), 12,00 м. д. (1 H, NH).

6-Бром-7-метил-5-фенил-2-оксо-(1H)-оксазоло[5,4-*b*]пиридин (IIIб, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). T<sub>разл</sub> 263...265 °C (EtOH—H<sub>2</sub>O, 3 : 1). ИК спектр: 1625, 1748, 1778, 2794, 2994, 3062 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 2,42 (3 H, CH<sub>3</sub>), 7,47 (5 H, Ph), 12,25 м. д. (1 H, NH).

7-Трифторметил-5-фенил-2-оксо-(1H)-оксазоло[5,4-b]пиридин (Шв, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). T<sub>пл</sub> 255...256 °С (EtOH—H<sub>2</sub>O, 2 : 1). ИК спектр: 1630, 1760, 2937, 3200 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 7,44 (3 H, Ph), 7,93 (1 H, =CH-), 8,06 (2 H, Ph), 12,64 м. д. (1 H, NH).

3-(N-Фенилуреидо)-4,6-диметил-2(1H)-пиридон (IVa, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). T<sub>разл</sub> > 300 °С (DMFA). ИК спектр: 1578, 1640, 3094, 3120, 3195, 3294 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 2,13 (3 H, CH<sub>3</sub>), 2,31 (3 H, CH<sub>3</sub>), 7,27 (5 H, Ph), 7,73 (1 H, NH), 9,02 (1 H, NH), 12,08 м. д. (1 H, NH).

3-(N-Фенилуреидо)-4-трифторметил-6-фенил-2(1H)-пиридон (IVb, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). T<sub>пл</sub> 244...246 °С (DMFA—EtOH—H<sub>2</sub>O, 1 : 1 : 1). ИК спектр: 1556, 1600, 1638, 2960, 3064, 3268 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 6,67...7,50 (9 H, 2Ph, =CH-), 7,86 (2 H, Ph), 8,00 (1 H, NH), 9,11 (1 H, NH), 12,53 м. д. (1 H, NH).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh B., Leshner G. Y. // J. Heterocycl. Chem. — 1991. — Vol. 28. — P. 933.
2. Singh B., Bacon E. R., Robinson Sh., Fritz R. K., Leshner G. Y., Kumar V., Dority J. A., Reuman M., Kuo G. H., Eissenstat M. A., Pagani E. D., Bode D. C., Bentley R. G., Connell M. J., Hamel L. T., Silver P. J. // J. Med. Chem. — 1994. — Vol. 37. — P. 248.
3. Flouzat C., Blanchet M., Guillaumet G. // Tetrah. Lett. — 1992. — Vol. 33. — P. 4571.
4. Юре М. В., Беляков С. В., Гудринице Э. Ю., Блейделис Я. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1987. — № 5. — С. 627.
5. А. с. 1704417 СССР / Гудринице Э. Ю., Лидак М. Ю., Юре М. В., Владыко Г. В., Бореко Е. И., Вотяков В. И. // Б. И. — 1991.
6. Graebe C., Rostovzeff S. // Ber. — 1902. — Bd 35. — S. 2747.
7. Гудринице Э. Ю., Гутцайт А. В., Беляков С. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1984. — № 5. — С. 611.
8. Плуке И. Я., Карклиня А. Х., Гудринице Э. Ю., Пелчер И. О., Петрова М. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1985. — № 2. — С. 200.

Э. Гудринице, М. Юре, П. Пасторс,  
А. Карклиня, Э. Палигис

Рижский технический университет,  
Riga LV-1658

Поступило в редакцию 06.01.95

ХГС. — 1995. — № 2. — С. 271.

### МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 1-МЕТИЛ-2-АЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Известно, что 1-метил-2-трет-бутилбензимидазол при действии фениллития присоединяет его по циклической связи C=N [1]. Если алкильная группа в положении 2 N-замещенного бензимидазола содержит атомы водорода у углеродного атома, связанного с гетероциклом, то наряду с продуктами присоединения бутил- и фениллития по азометиновой связи образуются N-замещенные 2-(1-литийалкил)бензимидазолы. Однако выход последних в большинстве случаев низкий [2].

Нами установлено, что если в качестве металлирующего агента применить изопропилмагнийбромид в смеси тетрагидрофурана и 1,2-диметоксиэтана, то реакция металлирования бензимидазолов I, приводящая к образованию магнийорганических соединений II, становится преобладающим процессом. Для определения выходов соединений II и выяснения их строения действием бензофенона они превращались в спирты III. Выход соединений II (по соединениям III) составляет 71...99%.

При проведении реакции металлирования бензимидазолов I без 1,2-диметоксиэтана выход магнийорганических соединений II снижается до