

И. С. Поддубный, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин

СИНТЕЗ 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ТРИХЛОРМЕТИЛАРЕНОВ И АЦИЛГИДРАЗИНОВ

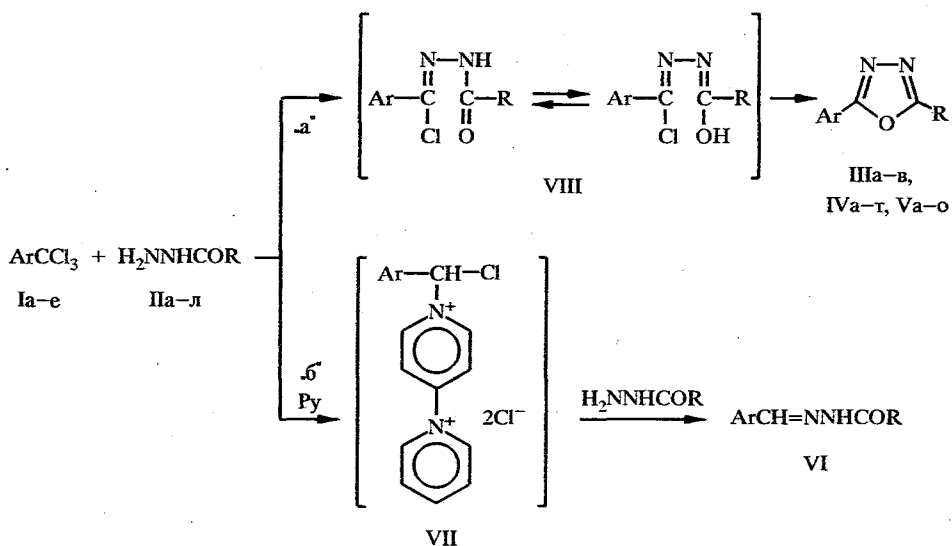
Разработан препаративный синтез 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов взаимодействием трихлорметиларенов с гидразидами карбоновых кислот алифатического, ароматического и гетероароматического рядов в метаноле или этаноле в присутствии пиридина.

При исследовании реакций бензотрихлорида с гидроксиламином и гидразинами в пиридине [1—4] наряду с продуктами восстановительной конденсации — бензальдоксимом, бензонитрилом, бензальдазином и N-замещенными бензальдгидразоном — с невысокими выходами были выделены также и продукты гетероциклизации — 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазол и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол. Аналогичные результаты были получены нами и при взаимодействии трихлорметиларенов с семикарбазидом и тиосемикарбазидом [5, 6]: помимо соответствующих семикарбазонов и тиосемикарбазонов с выходами до 30% были выделены 2-амино-5-арил-1,3,4-оксадиазолы и 2-амино-5-арил-1,3,4-тиадиазолы. При этом соотношение двух конкурирующих процессов существенно зависело от строения трихлорметиларена и определялось, вероятно, относительной легкостью восстановления последнего — для бензотрихлорида выходы окса- и тиадиазолов были выше, чем продуктов восстановительной конденсации, в случае 2,4-диметилбензотрихлорида продукты обеих реакций получались в соотношениях, близких к 1 : 1, а 2,4,6-триметилбензотрихлорид давал только соответствующие семикарбазон и тиосемикарбазон.

Целью настоящей работы является поиск таких условий реакции трихлорметиларенов (I) с ацилгидразинами (II), которые были бы оптимальны для гетероциклизации (схема 1, путь «а»), приводящей к 2,5-дизамещенным 1,3,4-оксадиазолам (III—V), и позволили бы подавить восстановительную конденсацию (путь «б»), приводящую к гидразолам (VI).

Желая выявить зависимость выхода целевых продуктов от строения исходных соединений, мы использовали шесть трихлорметиларенов (Ia—e), отличающихся наличием и характером заместителей, и 11 гидразидов — производных алифатических (IIa), ароматических (IIб—ж) и гетероароматических (IIз—л) карбоновых кислот.

Простейшим способом оптимизации условий гетероциклизации мог бы быть отказ от использования в качестве растворителя пиридина, поскольку последний, как показано нами ранее [3], участвует в самом акте восстановления, превращаясь в N-[N'-(α -хлорбензил-4-пиридил)]пиридиновую соль (VII), которая далее дает с гидразинами продукты восстановительной конденсации. Было сделано несколько попыток исключить участие пиридина в исследуемой реакции, которые, однако, не привели к успеху. В частности, выяснилась ограниченность области применения известного синтеза дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов из бензотрихлорида и бензгидразида или его 4-замещенных в спиртовом растворе в присутствии карбоната натрия [7]: при использовании метанола (метод А) или этанола (метод Б) в качестве растворителей с переходом от бензотрихлорида к его алкилзамещенным Iб и Iв резко ускоряется алкоголиз трихлорметиларенов, так что основными продуктами становятся сложные эфиры соответствующих замещенных бензойных кислот, а выходы оксадиазолов не превышают 25%



I a Ar = Ph, б Ar = 2,4-Me₂C₆H₃, в Ar = 2,4,5-Me₃C₆H₂, г Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂, д Ar = 2,3,4,5-Me₄C₆H, е Ar = 3-BrC₆H₄; II а R = Me, б R = Ph, в R = HO-C₆H₄, г R = 2-O₂NC₆H₄, д R = 3-O₂NC₆H₄, е R = 4-O₂NC₆H₄, ж R = 2,4,5-Me₃C₆H₂, з R = 4,5-дибром-2-фурил, и R = 2-тиенил, к R = 3-пиридил, л R = 4-пиридил; III а—в R = Me; а Ar = Ph, б Ar = 2,4,5-Me₃C₆H₂, в Ar = 2,4-Me₂C₆H₃; IV а—д Ar = Ph; а R = Ph, б R = 2-HO-C₆H₄, в R = 2-O₂NC₆H₄, г R = 3-O₂NC₆H₄, д R = 4-O₂NC₆H₄; е Ar = 3-BrC₆H₄, R = Ph; ж—л Ar = 2,4-Me₂C₆H₃; ж R = Ph, з R = 2-HO-C₆H₄, и R = 2-O₂NC₆H₄, к R = 3-O₂NC₆H₄, л R = 4-O₂NC₆H₄; м—р Ar = 2,4,5-Me₃C₆H₂; м R = Ph, н R = 2-HO-C₆H₄, о R = 2-O₂NC₆H₄, п R = 3-O₂NC₆H₄, р R = 4-O₂NC₆H₄; с, т Ar = 2,3,4,5-Me₄C₆H; с R = 3-O₂NC₆H₄, т R = 2-HO-C₆H₄; V а—г Ar = Ph; а R = 4,5-дибром-2-фурил, б R = 2-тиенил, в R = 3-пиридил, г R = 4-пиридил; д Ar = 3-BrC₆H₄, R = 4-пиридил; е—и Ar = 2,4-Me₂C₆H₃; е R = 4,5-дибром-2-фурил, ж R = 2-тиенил, з R = 3-пиридил, и R = 4-пиридил; к—н Ar = 2,4,5-Me₃C₆H₂; к R = 4,5-дибром-2-фурил, л R = 2-тиенил, м R = 3-пиридил, н R = 4-пиридил; о Ar = 2,3,4,5-Me₄C₆H; R = 4-пиридил

(см. таблицу). В случае же мезитотрихлорида Iг эфиры 2,4,6-триметилбензойной кислоты оказались единственными продуктами реакции, причем выходы достигали 80...85%.

Применение в качестве растворителя и основания триэтиламина (метод В), хотя и исключает возможность алкоголиза, не приводит к увеличению выхода оксадиазолов. В отсутствие основания в метаноле или этаноле преимущественно протекает алкоголиз.

Лучшие результаты дает кипячение реагентов в метанольно-пиридиновом (метод Г) или этанольно-пиридиновом (метод Д) растворе (соотношение спирт—пиридин 2 : 1...5 : 1) в течение 6...16 ч. Добавление карбоната натрия к метанольно-пиридиновой смеси (метод Е) приводит лишь к снижению выхода из-за более эффективного алкоголиза. Выходы оксадиазолов (III—V), условия реакции и характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Рассматривая влияние строения исходных соединений на легкость образования оксадиазолов III—V, следует подчеркнуть, что эффект структуры гидразида проявляется довольно слабо. Так, при взаимодействии трихлорметиларенов Ia—в с нитробензгидразидами IIг—е наблюдается некоторое снижение выходов оксадиазолов IV при переходе от *meta*- и *para*-нитробензгидразидов к *ortho*-изомеру, что можно объяснить стерическими препятствиями гетероциклизации, создаваемыми *ortho*-нитрогруппой. В то же время группа OH в *ortho*-положении — менее объемный заместитель, имеющий к тому же противоположный полярный эффект, не

оказывает, по-видимому, существенного влияния на выход оксадиазолов. Для реакций трихлорметиларенов с гидразидами гетероароматического ряда характерно некоторое снижение выходов целевых продуктов V по сравнению с выходами оксадиазолов IV в реакциях с гидразидами ароматических кислот, причем особенно отчетливо это снижение проявляется для гидразидов Пз,и — производных 4,5-дибром-2-фуранкарбоновой и 2-тио-фенкарбоновой кислот.

При переходе от незамещенного бензотрихлорида Ia к алкилзамещенным Ib,в,д выходы оксадиазолов падают, что объясняется ускорением в той же последовательности параллельно протекающего алкоголиза. В случае

Условия получения, выходы и характеристики оксадиазолов III—V

Соединение	Брутто-формула [лит. ссылка]	$T_{пл}$, °C	M^{+} *	Выход, % (метод, длительность реакции, ч)
Ша	[7]	63...65	160	38 (А, 8); 52 (Г, 8)
Шб	$C_{12}H_{14}N_2O$	89...91	202	46 (Г, 8)
Шв	$C_{11}H_{12}N_2O$	71...73	188	31 (Г, 8)
IVа	[7—9]	139...140	222	77 (А, 11); 23 (Б, 15); 85 (Г, 8)
IVб	[10]	163...165	238	24 (А, 6); 19 (Б, 6); 80 (Г, 7); 52 (Е, 14)
IVв	[8, 11]	119...120	267	52 (А, 6)
IVг	[8, 11]	154...155	267	39 (А, 9); 81 (Г, 14)
IVд	[7, 8]	206...208	267	30 (А, 14); 79 (Г, 14); 35 (Е, 14)
IVе	$C_{14}H_9BrN_2O$	125...126	300	12 (А, 14); 22 (Г, 30); 25 (Д, 25)
IVж	$C_{16}H_{14}N_2O$	98...99	250	79 (Г, 7)
IVз	$C_{16}H_{14}N_2O_2$	129...131	266	70 (Г, 9)
IVи	$C_{16}H_{13}N_3O_3$	117...118	295	62 (Г, 8)
IVк	$C_{16}H_{13}N_3O_3$	150...152	295	80 (Г, 9)
IVл	$C_{16}H_{13}N_3O_3$	192...193	295	85 (Г, 7)
IVм	$C_{17}H_{16}N_2O$	134...135	264	72 (Г, 9)* ² ; 79 (Г, 9)* ³
IVн	$C_{17}H_{16}N_2O_2$	166...167	280	65 (Г, 8)
IVо	$C_{17}H_{15}N_3O_3$	145...146	309	64 (Г, 9)
IVп	$C_{17}H_{15}N_3O_3$	169...171	309	20 (А, 6); 75 (Г, 6)
IVр	$C_{17}H_{15}N_3O_3$	224...226	309	73 (Г, 9)
IVс	$C_{18}H_{17}N_3O_3$	193...194	323	64 (Г, 7)
IVт	$C_{18}H_{18}N_2O_2$	162...163	294	56 (Г, 9)
Vа	$C_{12}H_6Br_2N_2O_2$	164...165	368	62 (Г, 9)
Vб	[8]	118...119	228	69 (Г, 8)
Vв	[8]	124...126	223	76 (Г, 8)
Vг	[8, 10, 12]	144...145	223	50 (А, 4); 97 (Г, 15)
Vд	$C_{13}H_8BrN_3O$	153...155	301	21 (А, 25); 35 (Г, 25); 25 (Е, 24)
Ve	$C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$	142...143	396	52 (Г, 9)
Vж	$C_{14}H_{12}N_2OS$	95...96	256	65 (Г, 9)
Vз	$C_{15}H_{13}N_3O$	139...141	251	66 (Г, 8)
Vи	$C_{15}H_{13}N_3O$	138...140	251	30 (А, 8); 62 (Г, 8)
Vк	$C_{15}H_{12}Br_2N_2O_2$	184...185	410	50 (Г, 8)
Vл	$C_{15}H_{14}N_2OS$	160...161	270	54 (Г, 9)
Vм	$C_{16}H_{15}N_3O$	138...140	265	54 (Г, 7)
Vн	$C_{16}H_{15}N_3O$	180...181	265	23 (А, 3); 65 (Г, 7)
Vo	$C_{17}H_{17}N_3O$	189...191	279	58 (Г, 9)

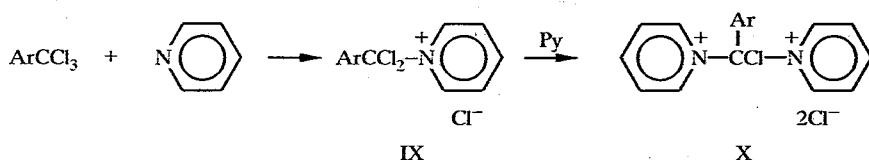
* Данные для молекулярных ионов бромсодержащих соединений приведены по пикам, содержащим ⁷⁹Br.
² Выход продукта, полученного из Ib и Па.
³ Выход продукта, полученного из Ia и Пж.

2,4,6-триметилбензотрихлорида Iг даже в оптимальных для гетероциклизации условиях, т. е. при нагревании трихлорметиларена и гидразида в спиртопиридиновом растворе (методы Г и Д) целевые оксадиазолы получить не удастся: образуются лишь продукты восстановительной конденсации — замещенные гидразоны 2,4,6-триметилбензальдегида VI и эфиры 2,4,6-триметилбензойной кислоты, возникающие в результате алкоголиза трихлорида Iг. Такой результат можно было бы считать следствием стерических препятствий гетероциклизации, создаваемых двумя *орто*-метильными заместителями, однако подобный эффект, если и имеет место, играет лишь второстепенную роль, поскольку описан даже димезитил-1,3,4-оксадиазол [13].

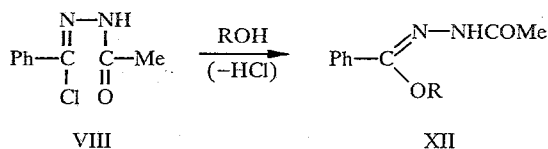
По-видимому, решающее значение имеет согласованный полярный эффект трех метильных групп, резко облегчающий нуклеофильное замещение атомов хлора в молекуле трихлорметиларена при действии спирта, причем нельзя исключить и содействия пиридина. Укажем в этой связи на описанную нами недавно исключительную легкость гидролиза и алкоголиза 3,5-ди-*трет*-бутил-2-трихлорметилтиофена, обусловленную согласованным действием двух *трет*-бутильных групп [14].

На схеме 1 (путь «а») приведена предполагаемая последовательность стадий при гетероциклизации, включающая промежуточное образование гидразоноилхлоридов (VIII). Образование таких соединений, по-видимому, не вызовет сомнений при проведении реакции в триэтилаmine, однако в других условиях отнюдь не является очевидным. С целью выяснения механизма реакции бензотрихлоридов с гидразидами в спиртопиридиновом растворе и, в частности, роли пиридина мы проверили возможность участия в гетероциклизации моно- (IX) или биспиридиновых (X) солей, возникающих при взаимодействии трихлорметиларенов с пиридином по схеме 2.

Схема 2



Нами показано, что соль типа X (Ar = 2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) способна при взаимодействии с бензгидразидом в метаноле превращаться в оксадиазол IVм (выход 14%), однако обнаружить образование солей типа X в условиях гетероциклизации не удалось. С другой стороны, в условиях гетероциклизации могут образоваться N,N'-диароилгидразины или N-ароил-N'-гетероилгидразины, например, за счет конденсации с гидразидами сложных эфиров, возникающих в результате алкоголиза бензотрихлоридов. В частности, при взаимодействии 2,4,5-триметилбензотрихлорида с салицилгидразидом по методике Г наряду с оксадиазолом IVн в незначительном количестве был выделен N-бензоил-N'-(2-гидроксibenзоил)гидразин (XIa). На примере специально полученного N-бензоил-N'-(3-нитробензоил)гидразина (XIб) показано, что такие N,N'-диацилгидразины не циклизуются при кипячении в метанольно-пиридиновом растворе. Наиболее вероятным представляется участие в гетероциклизации сложных эфиров N'-ацилбензгидразоновых кислот типа XII, которые могут образоваться, например, при алкоголизе гидразоноилхлоридов типа VIII. Реальность такого пути гетероциклизации подтверждается выделением из реакционной смеси небольшого количества сложного эфира XII, возникновение которого иллюстрирует схема 3. В



VIII, XII Ar = Ph, R = Me

случае использования метанола соответствующий эфир выделить не удалось, что согласуется с данными работы [7] о существенно большей легкости циклизации в оксадиазолы метиловых эфиров типа XII по сравнению с этиловыми (в работе [7] циклизация проводилась в спиртовых растворах в присутствии карбоната натрия).

Строение синтезированных впервые продуктов подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии. В ИК спектрах всех оксадиазолов имеются полосы поглощения в области 1620...1600 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) и 1190...1100 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$), которые характерны для оксадиазольного цикла и согласуются с имеющимися в литературе данными [8—10, 12]. Подробному обсуждению спектров ЯМР ^1H и ^{13}C оксадиазолов III—V будет посвящено отдельное сообщение [15].

Таким образом, нами разработан простой одностадийный синтез 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов из трихлорметиларенов и ацилгидразинов, выяснена область применения этого метода, в том числе возможность использования гидразидов гетероароматических кислот, изучена зависимость выхода оксадиазолов от строения исходных соединений и получены некоторые данные о механизме гетероциклизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на радиоспектрометре Bruker WM 250 (250 МГц) в CDCl_3 и DMSO- D_6 . ИК спектры сняты на спектрометрах Perkin-Elmer 577 и Specord-80 в таблетках KBr. Масс-спектры получены на приборах Varian MAT CN-6 и Kratos MS-30 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии 0,1 мА. Температуры плавления измерены на микроскопном столике Voetius и не корректировались. Результаты элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, S (Br) соответствуют расчетным. Использованы коммерческие образцы бензотрихлорида Ia и гидразидов Па—е. Трихлорметиларены Ib—д получены электрофильным трихлорметилированием, как описано в работах [16] (Iб, в), [17] (Iг) и [17, 18] (Iд), а 3-бромбензотрихлорид Iе — действием AlCl_3 и AcCl на 3-бромбензотрихлорид по методике работы [19]. Гидразиды Пж—л синтезированы известным методом [20] — кипячением метиловых или этиловых эфиров кислот с гидразингидратом в спиртовом растворе. Гидразиды (Пж) и (Пз) синтезированы впервые.

Гидразид 2,4,5-триметилбензойной кислоты (Пж, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$), $T_{\text{пл}}$ 168...170 °С (из спирта), $M^+ = 178$. Спектр ПМР (DMSO- D_6): 2,18 и 2,21 (6H, с, с, 4- и 5-Ме), 2,27 (3H, с, 2-Ме), 6,98 и 7,07 (2H, с, с, 3- и 6-Н), 9,27 (1H, с, NH), 4,40 (2H, уш., NH_2). Выход 72%.

Гидразид 4,5-дибром-2-фуранкарбоновой кислоты (Пз, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$), $T_{\text{пл}}$ 195...197 °С, $M^+ = 282, 284, 286$ (2 атома Br), ИК спектр: 3315, 3240 (ν_{NH} , ν_{NH_2}), 1655 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1630, 1590, 1515, 1480 cm^{-1} (δ_{NH} , δ_{NH_2}). Выход 83%.

Взаимодействие трихлорметиларенов с гидразидами кислот. А. К смеси 0,005...0,01 моль безводного Na_2CO_3 и раствора 0,005 моль гидразида II в 5...10 мл метанола прибавляют по каплям 0,005 моль трихлорметиларена I. Полученную смесь кипятят (продолжительность указана в таблице 1) горячий раствор фильтруют, фильтрат частично упаривают, отфильтровывают выпавший при охлаждении осадок продукта, который затем промывают водным спиртом и перекристаллизовывают из метанола или этанола. Из маточного раствора после упаривания спирта, обработки водой и экстракции эфиром выделяют дополнительное количество оксадиазола и (или) метиловый эфир соответствующей кислоты. Выходы оксадиазолов приведены в таблице. Метиловый эфир

2,4-диметилбензойной кислоты, n_D^{20} 1,5032. Лит. n_D^{20} 1,5015 [21]. Выход 60%. Метилловый эфир 2,4,5-триметилбензойной кислоты, n_D^{22} 1,5050. Лит. n_D^{20} 1,5050 [22]. Выход 71%. Метилловый эфир 2,4,6-триметилбензойной кислоты, n_D^{22} 1,5090. Лит. n_D^{20} 1,5083 [23]. Выход 88%.

Б. Реакцию проводят аналогично, но в этаноле.

В. К суспензии 0,0035 моль бензгидразида Пб в 10 мл триэтиламина прибавляют 0,0035 моль бензотрихлорида Ia и кипятят 15 ч. Охлажденный раствор выливают в воду (40 мл) и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, высушивают $MgSO_4$, упаривают. Кристаллизацией остатка из метанола выделяют 0,18 г (23%) 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола IVa, после упаривания маточника остается 0,40 г (58%) непрореагировавшего бензотрихлорида (ТСХ на силуфолле, элюент — этилацетат—гексан, 2:1).

Г. К раствору 0,005 моль гидразида П в 4...10 мл метанола и 1...2,5 мл сухого пиридина прибавляют 0,005 моль трихлорметиларена I. Смесь кипятят 6...25 ч (таблица) и далее обрабатывают, как в методе А. Оксадиазолы IIIa—в выделяют после упаривания эфирного экстракта и перекристаллизовывают из гексана или водного этанола. Из смеси, полученной в результате взаимодействия мезитотрихлорида Ig с бензгидразидом Пб (кипячение 9 ч), после охлаждения выпадают кристаллы бензоилгидразона 2,4,6-триметилбензальдегида (VI, $C_{16}H_{18}N_2O$), который отфильтровывают, промывают водным этанолом. Упариванием фильтрата получают дополнительное количество указанного бензоилгидразона. Суммарный выход 0,67 г (46%), $T_{пл}$ 199...200 °С, M^+ = 266; ИК спектр: 3196 (ν_{NH}), 2968, 2916 (ν_{CH_3}), 1652 ($\nu_{C=O}$), 1600 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1} ; спектр ПМР (ДМСО- D_6): 2,23 (3H, с, 4-Me), 2,41 (6H, с, 2- и 6-Me), 6,90 (2H, с, 3-H и 5-H), 7,53 (3H, м, *m*- и *l*-Hr β), 7,93 (2H, м, *o*-Hr β), 8,77 (1H, с, CH=N), 11,72 (1H, с, NH). Соединение идентично заводскому образцу, полученному из 2,4,6-триметилбензальдегида и бензгидразида в этаноле (отсутствие депрессии $T_{пл}$ в пробе смешения). Обработкой водой маточного раствора, оставшегося после выделения гидразида VI, и дальнейшей экстракцией эфиром выделяют 0,34 г (35%) маслообразного метилового эфира 2,4,6-триметилбензойной кислоты (данные ТСХ), n_D^{22} 1,5097. Лит. [23] n_D^{20} 1,5083. При реакции мезитотрихлорида Ig с бензгидразидом Пг наряду с 2-(2-гидроксифенил)-5-(2,4,5-триметилфенил)-1,3,4-оксадиазолом IVn из маточного раствора выделяют также N-2,4,5-триметилбензоил-N'-2-гидроксibenзоилгидразин (XIa, $C_{17}H_{18}N_2O_3$). $T_{пл}$ 227...229 °С, M^+ 298. Спектр ПМР (в ДМСО- D_6): 2,22 (6H, уш. с, 4-CH $_3$, 5-CH $_3$), 2,36 (3H, с, 2'-CH $_3$), 6,97 (2H, м, 3'-H, 5'-H), 7,07 (1H, с, 3-H), 7,27 (1H, с, 6-H), 7,45 (1H, т, 4'-H), 7,93 (1H, д, 6'-H), 10,27 (1H, с, NH), 10,67 (1H, с, NH), 12,04 (1H, с, OH), $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 7,5$, $J_{5',6'} = 7,8$ Гц. Выход 6%.

Д. Реакцию проводят по методике Г, но в этанольно-пиридиновом растворе. Наряду с IIIa в качестве побочного продукта (выход 12%) выделяют этиловый эфир N'-ацетилбензгидразоновой кислоты (XII), M^+ 206. $T_{пл}$ 100...101 °С; $T_{пл}$ 102 °С [7].

Е. К смеси 0,005...0,01 моль безводного карбоната натрия и раствора 0,005 моль гидразида П в 4...10 мл метанола и 1...2,5 мл сухого пиридина прибавляют 0,005 моль трихлорметиларена I. Смесь кипятят 5...15 ч. Продукт выделяют, как описано в методике А.

Синтез дихлорида N,N'-2,4,5-триметил- α -хлорбензилбиспиридиния (X) и его взаимодействия с бензгидразидом. К раствору 1,29 г (0,0054 моль) 2,4,5-триметилбензотрихлорида Ib в 5 мл сухого хлористого метилена прибавляют 0,88 мл (0,0108 моль) сухого пиридина, перемешивают и далее выдерживают при комнатной температуре 30 сут. Растворитель упаривают, остаток обрабатывают сухим эфиром, быстро отфильтровывают темно-коричневый осадок, который промывают эфиром и гексаном, сушат и хранят в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 или $MgSO_4$. Получают 2,01 г (93%) биспиридиниевой соли X. $T_{пл}$ не установлена из-за высокой гигроскопичности. Спектр ПМР (в $CDCl_3$): 2,19, 2,22 (6H, с, 4- и 5-Me), 2,62 (3H, с, 2-Me), 6,99 (1H, с, 3-H), 7,73 (1H, с, 6-H), 7,96 (4H, д, β -H), 8,42 (2H, м, γ -H), 8,85 (4H, м, α -H).

Соль X (0,003 моль) вносят в смесь 0,003 моль безводного Na_2CO_3 и раствора 0,003 моль бензгидразида в 9 мл метанола, кипятят 5 ч, охлаждают, выливают в воду и экстрагируют эфиром. Из остатка после упаривания эфира перекристаллизацией из метанола получают 0,11 г (14%) оксадиазола IVm, $T_{пл}$ 134...135 °С, M^+ 264, идентичного образцам, полученным по методике Г (см. таблицу).

Синтез N-бензоил-N'-3-нитробензоилгидразина (XIb) и попытка его циклизации в оксадиазол. К раствору 4,27 ммоль 3-нитробензгидразида в 5 мл метанола и 2,1 мл сухого пиридина прибавляют 0,5 мл (4,27 ммоль) бензоилхлорида и кипятят смесь 8 ч. После охлаждения и упаривания раствора получают 1,03 г (выход 84%) диацилгидразина XIb, $T_{пл}$ 222...224 °С. M^+ 285. Лит. $T_{пл}$ 220...222 °С [24]. Оксадиазол IVg не обнаружен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Броховецкий Д. Б., Беленький Л. И., Краюшкин М. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 3. — С. 748.
2. Belen'kii L. I., Brokhovetskii D. B., Krayushkin M. M. // Tetrahedron. — 1991. — Vol. 47. — P. 447.
3. Belen'kii L. I., Poddubnyi I. S., Krayushkin M. M. // Mendeleev Commun. — 1993. — N 3. — P. 97.
4. Беленький Л. И., Поддубный И. С., Краюшкин М. М. // Изв. АН. Сер. хим. — 1993. — № 11. — С. 1928.
5. Беленький Л. И., Поддубный И. С., Краюшкин М. М. // Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов. Межвузовская конференция: Сборник научных трудов. — Саратов, 1992. — С. 36.
6. Беленький Л. И., Поддубный И. С., Краюшкин М. М. // XVIII Конференция по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. — Казань, 1992. — С. 25.
7. Golfer M., Milcent R. // Synthesis. — 1979. — N12. — P. 946.
8. Milcent R., Barbier G. // J. Heterocycl. Chem. — 1983. — Vol. 20. — P. 77.
9. Мызников Ю. Е., Колдобский Г. И., Васильева И. Н., Островский В. А. // ЖОХ. — 1992. — Т. 62. — С. 1367.
10. Santus M. // Ann. — 1988. — N 2. — S. 179.
11. Huisgen R., Sauer J., Sturm H. J., Markgraf J. H. // Chem. Ber. — 1960. — Bd 93. — S. 2106.
12. Pachhania V. L., Parikh A. R. // Indian Chem. Soc. — 1989. — Vol. 66. — P. 250.
13. Feyselman V. M., Walker J. K., Katritzky A. R., Dega-Szafran Z. // Chem. Scripta. — 1989. — Vol. 29. — P. 241.
14. Беленький Л. И., Громова Г. П., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1040.
15. Поддубный И. С., Беленький Л. И., Стручкова М. И., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1994. — № 6. — В печати.
16. Belen'kii L. I., Brokhovetsky D. B., Krayushkin M. M. // Chem. Scripta. — 1989. — Vol. 29. — P. 81.
17. Hart H., Fish R. W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1961. — Vol. 83. — P. 4460.
18. Hart H., Janssen J. F. // J. Org. Chem. — 1970. — Vol. 35. — P. 3637.
19. Ягупольский Л. М., Павленко Н. Г., Солoduшенков С. Н., Фиалков Ю. А. // Укр. хим. журн. — 1966. — Т. 32. — С. 849.
20. Meyer H., Mally J. // Monatsh. Chem. — 1912. — Bd 33. — S. 400.
21. Назаров И. Н., Кузнецова А. И., Кузнецов Н. В., Титов Ю. А. // Изв. АН СССР. ОХН. — 1959. — № 4. — С. 665.
22. US 2892868 // С. А. — 1960. — Vol. 54. — P. 1450h.
23. Bender M. L., Dewey R. S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 317.
24. Blackhall A., Brydon D., Sagar A. J. C., Smith D. M. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1980. — N 5. — P. 773.

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

Поступило в редакцию 08.04.94