

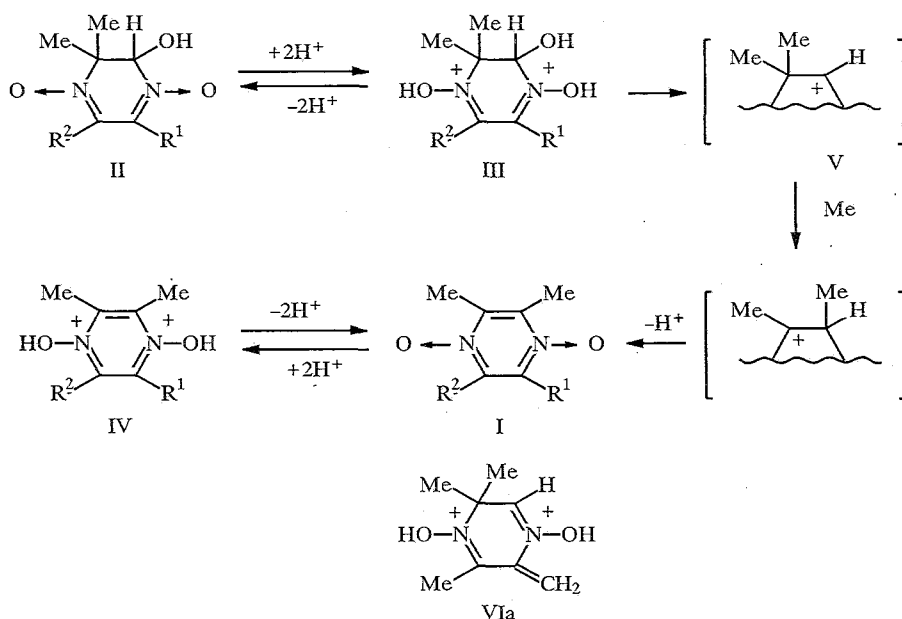
АРОМАТИЗАЦИЯ 2,3-ДИГИДРО-3-ГИДРОКСИПИРАЗИН-1,4-ДИОКСИДОВ В СВЕРХКИСЛОТЕ $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$: НОВЫЙ ПУТЬ К ПИРАЗИН-1,4-ДИОКСИДАМ

Пиразин-1,4-диоксиды могут представлять интерес как биологически активные вещества, однако методы их синтеза достаточно ограничены.

Мы предлагаем новый путь получения пиразин-1,4-диоксидов типа I, заключающийся в перегруппировке 2,3-дигидропиразин-1,4-диоксидов типа II под действием сверхкислоты $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$. Изучая поведение соединений IIa—в в кислотах методом ПМР, мы обнаружили, что при выдерживании их растворов ($c = 0,3$ моль/л) в $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ (мольное соотношение 1 : 1) при 140°C в течение 30 мин спектры ПМР протонированных исходных соединений, дикатионов IIIa—в, нацело трансформируются в спектры, отвечающие протонированным 2,3-диметилпиразин-1,4-диоксидам Ia—в — дикатионам IVa—в. Нейтрализация растворов бикарбонатом натрия приводит к пиразин-1,4-диоксидам Ia—в, идентифицированным по температурам плавления и спектрам ПМР (ср. [1—3]), выходы 78, 57 и 87% соответственно.

Ниже в качестве примера приведены спектры ПМР дикатионов IIIa и IVa*. IIIa (-20°C)*²: 1,85 и 2,12 (3H, с, 3H, с, 2,2-CH₃), 3,13 (6H, с, 5,6-CH₃), 6,30 (1H, с, 3-H), 9,67 (1H, с, N⁺-OH), 11,10 м. д. (1H, с, N⁺-OH); IVa (40°C): 3,27 м. д. (12H, с, 2,3,5,6-CH₃).

Ключевой стадией процесса ароматизации являются, очевидно, 1,2-сдвиги метильных групп в промежуточно образующихся карбокатионах типа V. Поскольку подобные сдвиги характерны и для других заместителей, этот метод может оказаться достаточно общим.



I—V a $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, 6 $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$, в $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$

Необходимость использования сверхкислоты типа $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ для осуществления ароматизации обусловлена, по-видимому, необходимостью обеспечения условий для образования сравнительно малоустойчивых

* Часть сигналов групп OH не наблюдается, очевидно, из-за быстрого протонного обмена с кислотой.
*2 Для снижения вязкости в раствор добавлен SO_2ClF .

вторичных ионов типа V и подавления конкурирующих с 1,2-метильным сдвигом процессов с участием внешних нуклеофилов. Так, в HSO_3F , в отличие от более кислой системы $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$, из дикатиона IIIa образуется не протонированная форма соединения Ia, а дикатион VIa. Спектр ПМР VIa (40 °C): 2,22 (6H, с, 2,2- CH_3), 3,07 (3H, с, 6- CH_3), 7,43 (1H, д, д, $J = 6$ и 1,5 Гц, =CH), 7,68 (1H, д, $J = 6$ Гц, =CH), 8,83 м. д. (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 3-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елина А. С., Мусатова И. С., Сырова Г. П. // ХГС. — 1972. — № 9. — С. 1275.
2. Григорьева Л. Н., Тихонов А. Я., Амитина С. А., Володарский Л. Б., Коробейничева И. К. // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 331.
3. Ohta A., Masano S., Iwakura S., Tamura A., Watahi Ki. H., Tsutsui M., Akita Y., Watanabe T. // J. Heterocycl. Chem. — 1982. — N 3. — P. 465.

С. В. Морозов, Л. Б. Володарский, В. Г. Шубин

Новосибирский институт органической химии
СО РАН, Новосибирск 630090

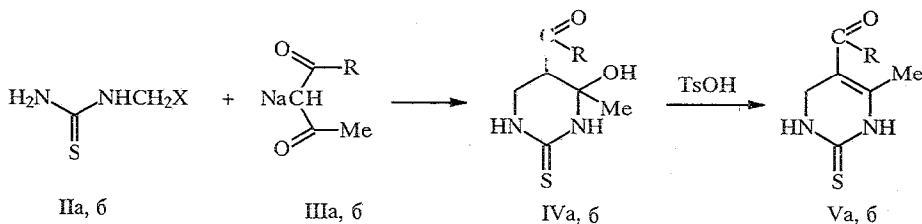
Поступило в редакцию 21.12.93

ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1697.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИРОВАННЫХ ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

Ранее [1—3] мы обнаружили, что азидная или арилсульфонильные группы, находящиеся в α -положении к атому азота гетероциклических амидов и тиоамидов, проявляют высокую нуклеофугность в реакциях этих соединений с различными нуклеофильными реагентами. В развитие этих исследований представлялось весьма целесообразным изучить взаимодействие α -азидо- или α -арилсульфонилзамещенных ациклических амидов или тиоамидов с полифункциональными C-нуклеофилами, содержащими помимо нуклеофильного центра также электрофильный центр в явном или замаскированном виде, что создает предпосылки для гетероциклизации первоначально образующихся продуктов нуклеофильного замещения. В настоящем сообщении излагаются предварительные результаты использования этого подхода в синтезе гидрированных пиримидинов путем конденсации типа $\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C} + \text{C}-\text{S}$.

В качестве исходного соединения была использована легкодоступная гидроксиметилтиомочевина I, полученная с выходом 96% при взаимодейст-



II a X = N_3 , 6 X = 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$; III—V a R = OC_2H_5 , 6 R = Me