

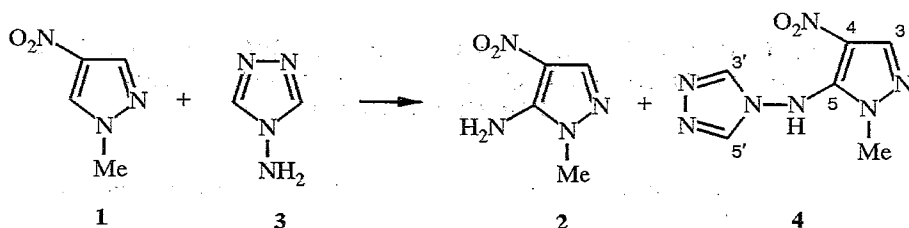
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1-МЕТИЛ-4-НИТРОПИРАЗОЛА  
С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

**Ключевые слова:** 1-метил-4-нитропиразол, аминонитрование 4-амино-1,2,4-триазолом.

Ранее [1] нами было впервые осуществлено викариозное С-аминирование 1-метил-4-нитропиразола (1) действием 1,1,1-триметилгидразинийгалогенидов. Выход продукта аминирования — 5-амино-1-метил-4-нитропиразола (2) — составлял 15—20%. Продолжая эти исследования, мы применили в качестве аминирующего реагента 4-амино-1,2,4-триазол (3) — реагент, с успехом используемый в реакции с нитробензолом. В результате этой реакции получен *п*-нитроанилин с выходом 58% [2].

Нами изучено взаимодействие 1-метил-4-нитропиразола 1 с 4-амино-1,2,4-триазолом в абс. ДМСО при 20 °С в присутствии *t*-BuOK, приводящее к смеси продуктов, из которой дробной кристаллизацией наряду с соединением 2 (выход 20%) был выделен с выходом 13% 1-метил-4-нитропиразол-5-ил(1,2,4-триазол-4-ил)амин (4).



При попытке проведения реакции соединений 1 и 3 при эквимольном соотношении реагентов при 20 °С в суперосновной среде (ДМСО/КОН) был выделен только исходный 1-метил-4-нитропиразол 1.

5-Амино-1-метил-4-нитропиразол (2) и 1-метил-4-нитропиразол-5-ил(1,2,4-триазол-4-ил)амин (4). К раствору 2.5 г (0.02 моль) 1-метил-4-нитропиразола 1 в 30 мл абс. ДМСО добавляют 2.0 г (0.024 моль) 4-амино-1,2,4-триазола 3, перемешивают при 20 °С до полного растворения реагентов и добавляют 5.3 г (0.048 моль) *трет*-бутилата калия, причем наблюдается красно-черное окрашивание. Раствор перемешивают 10 ч при 20 °С, выливают реакционную смесь на лед, подкисляют 10% HCl до pH ~5.0 и трижды экстрагируют этилацетатом. Экстракты промывают водой и сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель испаряют в вакууме досуха, остаток растворяют в ацетоне, нерастворившаяся часть вещества отфильтровывают, ацетоновый раствор частично упаривают, охлаждают до 0 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси MeOH—MeCN, 1 : 1, затем из воды. Получают 0.82 г (20%) соединения 2. Т. пл. 265—266 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 3.56 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.38 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7.84 м. д. (1H, с, C<sub>5</sub>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 35.04 (CH<sub>3</sub>); 117.84 (C<sub>4</sub>); 134.37 (C<sub>5</sub>); 146.01 м. д. (C<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 80.5 (NO<sub>2</sub>); 92.1 (N<sub>(2)</sub>); 207.2 (NCH<sub>3</sub>); 316.9 м. д. (NH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 33.86; Н 4.36; N 39.28. С<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 33.80; Н 4.22; N 39.43.

Нерастворившийся в ацетоне кристаллический остаток перекристаллизовывают из ДМФА. Получают 0.35 г (13%) соединения **4**. Т. пл. 224—225 °С. ИК спектр (KBr): 3120 ( $\nu$  NH); 1620, 1490 ( $\nu$  NO<sub>2</sub>); 1580 ( $\nu$  C=N); 1360 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>): 3.46 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.12 (1H, с, СН пиразольного цикла); 8.51 (2H, с, 2СН триазольного цикла); 14.1 м. д. (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-d<sub>6</sub>): 34.02 (CH<sub>3</sub>); 128.39 (C<sub>(3)</sub>); 139.24 (C<sub>(3')</sub>; C<sub>(5')</sub>); 146.20 (C<sub>(4)</sub>); 155.04 м. д. (C<sub>(5)</sub>). Найдено, %: С 36.51; Н 3.72; N 42.76. С<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 36.92; Н 3.58; N 43.07.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 98-03-32899).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Лопырев, В. Н. Елохина, О. В. Крылова, А. С. Нахманович, Л. И. Ларина, М. С. Сорокин, А. И. Вокин, ХГС, № 9, 1254 (1999).
2. A. R. Katritzky, K. S. Laurenzo, *J. Org. Chem.*, **51**, 5039 (1986).

**В. Н. Елохина, О. В. Крылова, Л. И. Ларина, А. С. Нахманович,  
М. С. Сорокин, К. А. Волкова, В. А. Лопырев**

Иркутский институт химии СО РАН,  
Иркутск 664033, Россия  
e-mail: admin@irioch.irk.ru

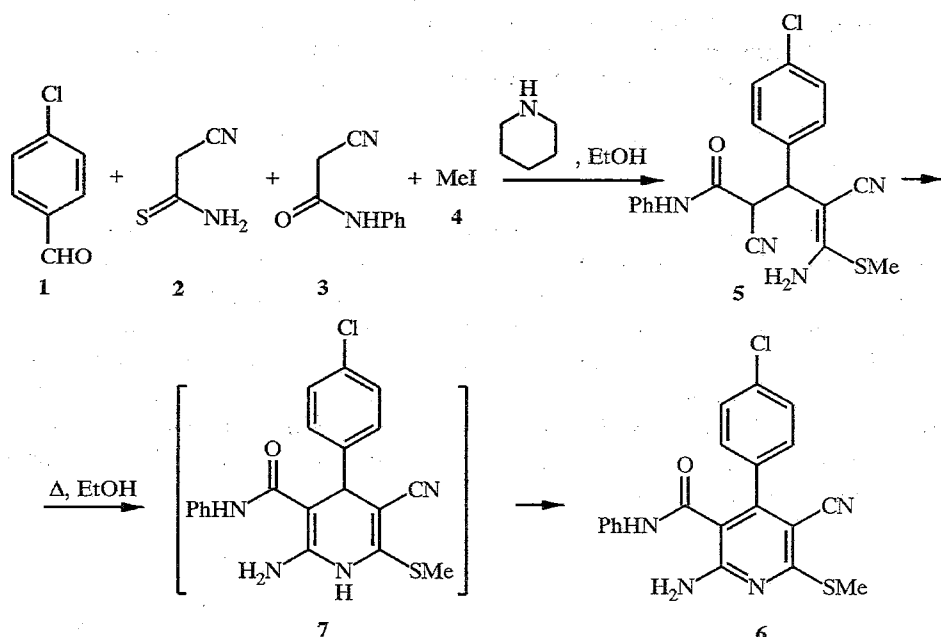
Поступило в редакцию 25.02.2000

### ВЫДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО МИХАЭЛЕВСКОГО АДДУКТА — ИНТЕРМЕДИАТА В СИНТЕЗЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОПИРИДИНОВ

**Ключевые слова:** метилиодид, 4-хлорбензальдегид, цианоацетанилид, цианотиоацетамид, реакция Михаэля.

Аддукты Михаэля, образующиеся при участии цианотиоацетамида, практически не изучены [1]. Они остаются малочисленной и малоизученной группой органических соединений, причем необходимость решения проблемы их получения, установления строения и дальнейших превращений вполне очевидна.

При взаимодействии 4-хлорбензальдегида (**1**), цианотиоацетамида (**2**), цианоацетанилида (**3**) и метилиодида (**4**) в этаноле в присутствии пиперидина (-20 °С) нами впервые получен стабильный сульфид **5** и осуществлена его трансформация в пиридин **6**, которая, вероятно, протекает через неустойчивый к процессам окисления дигидропиридин **7**.



**1-Амино-1-метилтио-4-фенилкарбамоил-3-(4-хлорфенил)-2,4-дицианобут-1-ен (5).**

Выход 81 %. Т. пл. 204–205 °С. ИК спектр (вазелиновое масло): 3180–3270, 3480 (NH, NH<sub>2</sub>), 2241, 2185 (CN), 1650, 1680 пл. см<sup>-1</sup> (CO). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 2.24 (3H, с, SMe); 4.33 (1H, д, <sup>3</sup>J = 11,9 Гц, 3-H); 4.68 (1H, д, <sup>3</sup>J = 11,9 Гц, 4-H); 6.96 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7.18–7.57 (9H, м, H<sub>аром</sub>); 10.54 (1H, с, NH). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 39 (73), 45 (44), 65 (72), 77 (51), 93 (95), 126 (64), 160 (49), 190 (100), 237 (41), 282 (30), 396 (4) [M<sup>+</sup>]. Найдено, %: С 60.42; Н 4.46; N 14.25. С<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 60.52; Н 4.32; N 14.12.

**6-Амино-2-метилтио-5-фенилкарбамоил-4-(4-хлорфенил)-3-циано-2-пиридин (7).**

Выход 78 %. Т. пл. 279–281 °С. ИК спектр (вазелиновое масло): 3265–3468 (NH, NH<sub>2</sub>), 2221 (CN), 1695 см<sup>-1</sup> (CO). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 2.77 (3H, с, SMe); 7.18–7.67 (11H, м, H<sub>аром</sub> и NH<sub>2</sub>); 11.12 (1H, с, NH). Найдено, %: С 60.99; Н 3.97; N 14.08. С<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 60.83; Н 3.83; N 14.19.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32965).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Шаранин, М. П. Гончаренко, В. П. Литвинов, *Успехи химии*, 67, 442 (1998).

С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов<sup>а</sup>

Восточноукраинский государственный университет,  
Луганск 91034, Украина  
e-mail: ksg@lep.lg.ua

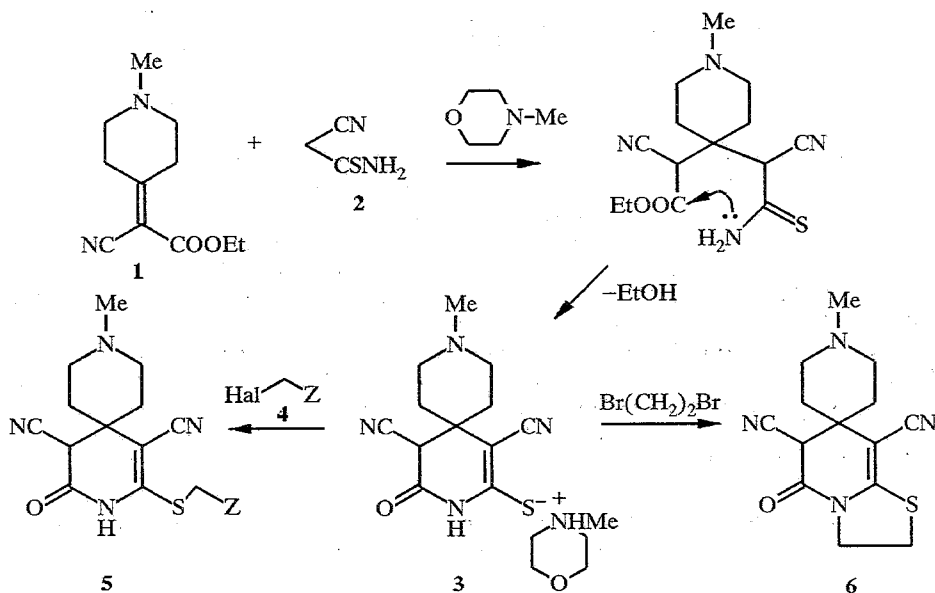
Поступило в редакцию 08.02.2000

<sup>а</sup>Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: vpl@casr.ioc.ac.ru

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 6-ОКСО-3,5-ДИЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-4-СПИРО-4'-(N-МЕТИЛПИПЕРИДИН)ПИРИДИН-2-ТИОЛАТА N-МЕТИЛМОРФОЛИНИЯ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

**Ключевые слова:** спираны — производные 1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиола.

Спирозамещенные пиридинхалькогеноны — труднодоступный класс органических соединений, однако перспективность поиска медицинских препаратов среди них вполне очевидна [1, 2]. Взаимодействием N-метилпиперидинил-4-илиденциануксусного эфира (1) с цианотиоацетамидом (2) и N-метилморфолином нами впервые осуществлен синтез 6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидро-4-спиро-4'-(N-метилпиперидин)пиридин-2-тиола N-метилморфолиния (3). Исследовано его алкилирование галогенидами 4 и 1,2-дибромэтаном; в результате получены сульфиды 5 и новая гетероциклическая система 6.



4, 5 а Hal = I, Z = Me; б Hal = Br, Z = C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

**6-Оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидро-4-спиро-4'-(N-метилпиперидин)-2-тиолат N-метилморфолиния (3).** Смесь 2.1 г (10 ммоль) N-метилпиперидин-4-илиденциануксусного эфира (1), 1 г (10 ммоль) цианотиоацетамида 2 и 2.02 мл (20 ммоль) N-метилморфолина в 15 мл абс. этанола перемешивают 1 ч при 20 °С. Через 24 ч осадок отфильтровывают, промывают этанолом и ацетоном. Выход 3.4 г (93%). Т. пл. 301–303 °С. ИК спектр (вазелиновое масло): 2230, 2155 (C≡N), 1710 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.32 (1H, уш. с, NH); 4.39 (1H, с, 5-H); 3.35 (4H, м, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 3.01 (4H, м, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 2.78 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 2.52 (4H, м, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 2.09 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 1.91 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Найдено, %: С 56.0; Н 7.01; N 19.30; S 8.91. С<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 56.17; Н 6.93; N 19.27; S 8.82.

**6-Оксо-3,5-дициано-2-этилтио-1,4,5,6-тетрагидро-4-спиро-4'-(N-метилпиперидин)пиридин (5а).** К суспензии 3.62 г (10 ммоль) соли 3 в 10 мл ДМФА добавляют 5.6 мл (10 ммоль) 10% KOH, затем 0.8 мл (10 ммоль) этилиодида и перемешивают 4 ч. Реакционную смесь разбавляют 10 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом, гексаном. Выход соединения 5а 1.3 г (45%). Т. пл. 210–211 °С (из этанола). ИК спектр: 3400 (NH), 2168 (C≡N), 1740 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 9.75 (1H, с, NH); 4.59 (1H, с, 5-H); 3.01 (2H, т, SCH<sub>2</sub>); 2.55 (4H, м, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 2.29 (3H, с, NMe); 1.78 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 1.21 (3H, т, CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 57.78; Н 6.19; N 19.37; S 11.22. С<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>OС. Вычислено, %: С 57.91; Н 6.25; N 19.29; S 11.04.

2-Додексанитрио-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидро-4-спиро-4'-(N-метилпиперидин)-пиридин (5b). Получают аналогично сульфиду 5a с использованием 2.4 мл (10 ммоль) галогенида 4b. Выход 1.6 г (38%). Т. пл. 185–187 °С (из этанола). ИК спектр: 3310 (NH), 2192, 2142 (C≡N), 1740 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 9.73 (1H, с, NH); 4.48 (1H, с, 5-H); 3.00 (2H, т, SCH<sub>2</sub>); 2.60 (4H, м, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 2.23 (3H, с, NMe); 1.75 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 1.55–0.87 (23H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 67.13; Н 8.76; N 13.09; S 7.34. C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 66.94; Н 8.89; N 13.01; S 7.45.

5-Оксо-6,8-дициано-2,3,6,7-тетрагидро-7-спиро-4'-(N-метилпиперидин-7-тиазоло[3,2-а]пиридин (6). Получают аналогично сульфиду 5 с использованием 10 ммоль 1,2-дибромэтана. Выход 0.95 г (33%). Т. пл. 250–252 °С (из ДМФА). ИК спектр: 2180 (C≡N), 1690 см<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 4.58 (1H, с, 5-H); 4.19 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 3.41 (2H, м, SCH<sub>2</sub>); 2.62 (4H, м, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 2.25 (3H, с, NMe); 1.80 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Найдено, %: С 58.43; Н 5.63; N 19.41; S 11.24. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 58.31; Н 5.59; N 19.43; S 11.12. Масс-спектр, m/z (отн. интенсивность, %): 288 (16) [M]<sup>+</sup>, 135 (57), 134 (74), 96 (35), 70 (100).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32965).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Кузнецов, *Хим.-фарм. журн.*, № 7, 61 (1991).
2. Пат. США 5185322, А. К. Kenneth, *РЖХ*, 1994.

А. Д. Дяченко, С. М. Десенко<sup>а</sup>, В. Д. Дяченко,  
В. П. Литвинов<sup>б</sup>

Луганский государственный педагогический  
университет им. Тараса Шевченко,  
Луганск 91011, Украина  
e-mail: kgb@lpgi.lugansk.ua

Поступило в редакцию 08.02.2000

<sup>а</sup>Харьковский государственный университет,  
Харьков 61077, Украина

<sup>б</sup>Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913

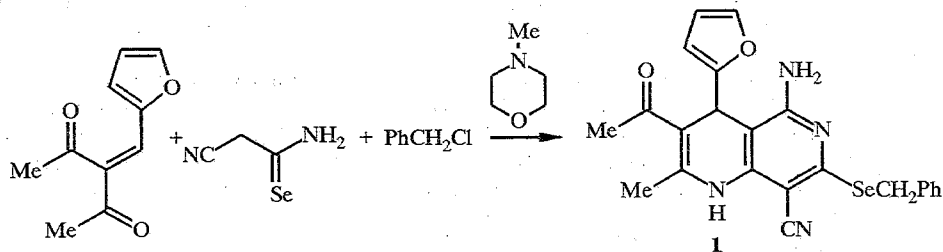
ХГС. — 2000. — № 4. — С. 554

### 3-(ФУРФУРИЛИДЕН)АЦЕТИЛАЦЕТАН В ОДНОРЕАКТОРНОМ СИНТЕЗЕ ЗАМЕЩЕННОГО 3-АЦЕТИЛ-7-БЕНЗИЛСЕЛЕНО-1,4-ДИГИДРО-1,6- НАФТИРИДИНА

**Ключевые слова:** бензилхлорид, N-метилформолин, фурфурилиденацетилацетон, цианоселеноацетамид, производное 1,4-дигидро-1,6-нафтиридин, one-pot синтеза.

Развивая изучение процессов "самосборки" конденсированных молекул из нескольких простых ациклических компонентов, для построения 1,6-нафтиридиновой системы мы впервые использовали 3-(фурфурилиден)ацетилацетон. Однореакторной циклоконденсацией последнего с цианоселеноацетамидом и бензилхлоридом в присутствии двукратного молярного

количества N-метилморфолина в абс. этаноле в атмосфере аргона при комнатной температуре получен ранее не известный полизамещенный 1,4-дигидро-1,6-нафтиридин **1**.



**5-Амино-3-ацетил-7-бензилселено-2-метил-4-(2-фурил)-8-циано-1,4-дигидро-1,6-нафтиридин (1).** Выход 57%. Т. пл. 177—179 °С (из *n*-бутанола). ИК спектр (вазелиновое масло): 3201, 3288, 3347 (NH, NH<sub>2</sub>), 2204 (C≡N), 1650 (C=O), 1608 см<sup>-1</sup> (δ NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 8.78 (1H, уш. с, NH); 7.16—7.45 (6H, м, 5-Н фурила, Н<sub>Рн</sub>); 7.13 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6.29 (1H, д. д, *J* = 3.0 и 2.2 Гц, 4-Н фурила); 6.10 (1H, д, *J* = 3.0 Гц, 3-Н фурила); 5.24 (1H, с, 4-Н); 4.43 и 4.50 (по 1H, оба д, *J* = 12.5 Гц, SeCH<sub>2</sub>); 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.28 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 59,76; Н 4,23; N 12,25; Se 16,97. C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: С 59,61; Н 4,35; N 12,09; Se 17,04.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32965).

С. В. Роман, В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов<sup>а</sup>

Луганский государственный педагогический университет им. Тараса Шевченко,  
Луганск 91011, Украина  
e-mail: kgb@lpgpi.lugansk.ua

Поступило в редакцию 08.02.2000

<sup>а</sup>Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: vpl@sacr.ioc.ac.ru

ХГС. — 2000. — № 4. — С. 555

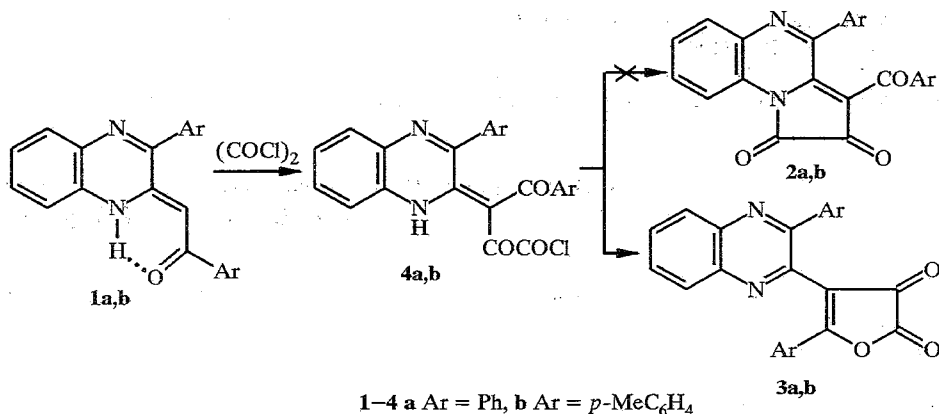
## НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕНАМИНОКЕТОНА С ОКСАЛИЛХЛОРИДОМ

**Ключевые слова:** 2,3-дигидро-2,3-пирролдион, 2,3-дигидро-2,3-фурандион, оксалилхлорид, хиноксалин.

Реакция первичных β-енаминокетонов с оксалилхлоридом — самый распространенный метод синтеза замещенных 4-ацил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов [1]. Из гетероциклических енаминокетонов — замещенных 1-ацилметилен-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов [2], 3-ацилметилен-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазин-2-онов [3], 2-ацилметилен-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-4-онов [4], 3-ацилметилен-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалонов [5] этим методом с хорошими выходами получены соответствующие

замещенные 4-ацил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионы, аннелированные с азагетероциклами стороной [a]; о выделении в качестве минорного побочного продукта имеется единичное сообщение [5].

При взаимодействии 3-арил-2-фенацилиден-1,2-дигидрохиноксалинов **1a,b** с оксалилхлоридом вместо ожидаемых 4-арил-3-ароил-1,2-дигидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2-дионов **2a,b** образуются 3-арил-2-(2-арил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-3-фурил)хиноксалины **3a,b**.



По-видимому, на первой стадии реакции происходит ацилирование оксалилхлоридом группы β-СН енаминокетонного фрагмента соединений **1a,b**, что характерно для β-енаминокетонов, с последующим переходом хлорангидридов **4a,b** из енаминокетонной формы в гидроксиминовую и внутримолекулярной циклизацией в фурандионы **3a,b**. Циклизация хлорангидридов **4a,b** в пирролдионы **2a,b** не происходит, вероятно, вследствие стерических препятствий этому, создаваемых объемными арильной и ароильной группами. Приведенная реакция представляет собой новое направление взаимодействия енаминокетона с оксалилхлоридом, а также первый метод получения замещенных 2,3-дигидро-2,3-фурандионов, содержащих гетероциклический фрагмент в положении 4 фурандионного цикла.

По аналогичной схеме из 2,3-ди(фенацилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалина образуется 2,3-ди(4,5-диоксо-2-фенил-4,5-дигидро-3-фурил)хиноксалин, но, в то же время, из 2-фенацилиден-3-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинозаолин-4-она — 3-бензоил-4-фенил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хинозаолин-1,2,5-трион.

**2-(4,5-Диоксо-2-фенил-4,5-дигидро-3-фурил)-3-фенилхиноксалин (3a).** Раствор 3.00 г (10 ммоль) соединения **1a** и 0.85 мл (10 ммоль) оксалилхлорида в 40 мл абсолютного хлороформа кипятят 100 мин, растворитель отгоняют до объема 20 мл, добавляют 50 мл абсолютного гексана, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 3.02 г (80%). Т. пл. 142–143 °С (с разл., из смеси хлороформ—гексан, 1:3). ИК спектр: 1825 (C<sup>2</sup>=O<sub>фуран</sub>), 1730 см<sup>-1</sup> (C<sup>3</sup>=O<sub>фуран</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 7.03 (1H, д, *J* = 7,0 Гц, *o*-СН); 7.15–8.25 (13H, гр.с, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>+2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): M<sup>+</sup> 378 (10), 350 (35), 321 (100), 305 (10), 293 (30), 105 (25), 77 (20). Найдено, %: С 76.03; Н 3.74; N 7.42. С<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 76.18; Н 3.73; N 7.40.

**2-(4,5-Диоксо-2-*p*-толил-4,5-дигидро-3-фурил)-3-*p*-толилхиноксалин (3b).** Выход 80%. Т. пл. 170–171 °С (с разл. из смеси хлороформ—гексан, 1:3). ИК спектр: 1830 (C<sup>2</sup>=O<sub>фуран</sub>), 1720 см<sup>-1</sup> (C<sup>3</sup>=O<sub>фуран</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 2.30 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.36 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6.70–8.10 (12H, гр.с, 3C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Найдено, %: С 76.68; Н 4.45; N 7.02. С<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 76.83; Н 4.46; N 6.89.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32888).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*, под ред. проф. Андрейчикова Ю.С., Изд-во Перм. ун-та, Пермь, 1994, 91.
2. T. Sano, J. Toda, N. Maehara, Y. Tsuda, *Canad. J. Chem.*, **65**, 94 (1987).
3. А. Н. Масливец, И. В. Машевская, О. П. Красных, С. Н. Шуров, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **28**, 2545 (1992).
4. G. Kollenz, R. Theuer, W. Ott, E. Ziegler, *Ann.*, 1964 (1977).
5. А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев, *ХТС*, № 1, 113 (2000).

**А. Н. Масливец, Н. Ю. Лисовенко, О. В. Головнина,  
Е. С. Востров, О. П. Тарасова**

Пермский государственный университет,  
Пермь 614000, Россия  
e-mail: info@psu.ru

Поступило в редакцию 25.02.2000

ХТС. — 2000. — № 4. — С. 556

### **ХИМИЯ ОКСИМОВ мезо-ФОРМИЛПОРФИРИНОВ. ЭЛЕГАНТНЫЙ СИНТЕЗ мезо-ЦИАНОПОРФИРИНОВ.**

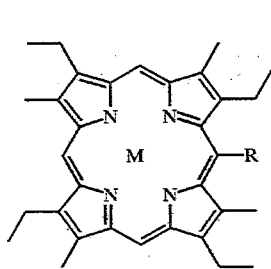
**Ключевые слова:** мезо-цианопорфирины, оксими мезо-формилпорфиринов, тетрабутиламмонийгидроксид.

Традиционным способом синтеза мезо-порфиринов является нагревание соответствующих оксимов мезо-формилпорфиринов в уксусном ангидриде в присутствии солянокислого гидроксиламина (более подробно см. обзор [1]). В специальном исследовании, посвященном изучению этой реакции [2], было показано, что в зависимости от температуры и продолжительности нагревания могут образовываться различные соединения, в основном, путем трансформации промежуточного ацетоксиоксида. В некоторых случаях ацетоксиоксими настолько прочны, что даже продолжительное кипячение в  $As_2O$  приводит к получению цианопорфиринов лишь с невысоким выходом [3]. В связи с трудностью получения мезо-цианопорфиринов, в литературе практически отсутствуют сведения о химических свойствах подобных соединений, за исключением гидролиза в серной кислоте [2, 4].

В данном сообщении мы предлагаем совершенно новый подход к синтезу мезо-цианопорфиринов, который может быть успешно использован для синтеза как свободных оснований порфиринов, так и их металлокомплексов, а также и лабильных производных, например хлоринов.

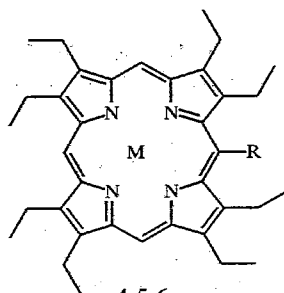
Мы обнаружили, что обработка растворов оксимов мезо-формилпорфиринов в хлористом метиле при комнатной температуре 5–10-кратным количеством (от взятого количества порфирина)  $Bu_4N^+OH^-$  приводит через 10–15 мин к новым соединениям, строение которых, по данным ИК спектров ( $\nu_{CN}$  2200  $cm^{-1}$ ), а также ЯМР  $^1H$ , масс- и электронных спектров, соответствовало мезо-цианопорфиринам.





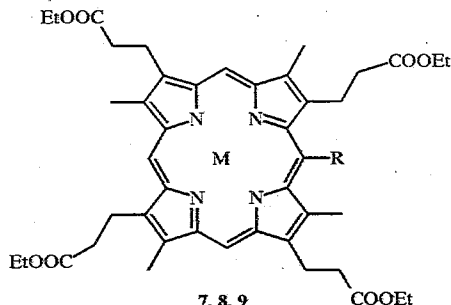
1, 2, 3

M = 2H, Ni, Cu



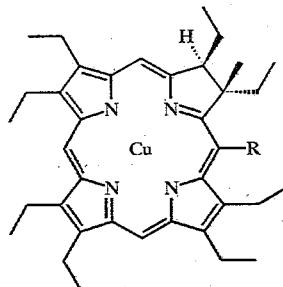
4, 5, 6

M = Ni, Pd, Pt



7, 8, 9

M = Ni, Cu, Pd



10, 11, 12

1, 4, 7, 10 R = CH=N<sup>+</sup>Me<sub>3</sub>I<sup>-</sup>; 2, 5, 8, 11 R = CH=NOH; 3, 6, 9, 12 R = CN

Так, из порфиринов **2**, **5**, **8** и октаэтилхлорина **11** были получены соответствующие нитрилы **3**, **6**, **9**, **12** с выходами 80—90%. В свою очередь, исходные оксимы **2**, **5**, **7**, **11** были получены с высокими выходами не традиционным методом — нагреванием соответствующих мезо-формилпорфиринов с солянокислым гидроксиламином в водном пиридине, а разработанным нами методом для получения оснований Шиффа [5] — обработкой соответствующих иминосолей (иодметилатов оснований Шиффа) **1**, **4**, **7**, **10** солянокислым гидроксиламином в течение несколько минут при комнатной температуре в растворе пиридина.

Отмеченная нами способность оксимов мезо-формилпорфиринов легко превращаться в соответствующие мезо-цианопорфирины — это только одна из обнаруженных нами реакций, которые протекают с оксимами мезо-формилпорфиринов (хлоринов) и приводят к получению самых разнообразных новых соединений — порфиринов, хлоринов, изобактериохлоринов и изофлоринов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. В. Пономарев, ХТС, № 11/12, 1472 (1996).
2. P. S. Clezy, C. L. Lim, J. S. Shannon, *Austr. J. Chem.*, **27**, 1103 (1974).
3. Г. В. Пономарев, Г. Б. Марвин, ХТС, № 1, 59 (1982).
4. W. Johnson, D. Oldfield, *J. Chem. Soc. (C)*, N 8, 794 (1966).
5. Г. В. Пономарев, Г. Б. Марвин, ХТС, № 1, 85 (1977).

Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев

Институт биомедицинской химии РАМН,  
Москва 119832  
e-mail: gelii@main.ibmh.msk.su

Поступило в редакцию 07.12.99

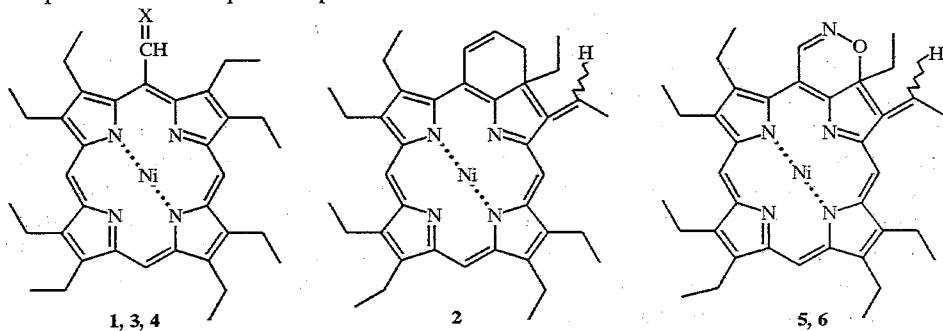
## ХИМИЯ ОКСИМОВ *мезо*-ФОРМИЛПОРФИРИНОВ. СИНТЕЗ ГЕТЕРОАНАЛОГА АВСТРАЛОХЛОРИНА

**Ключевые слова:** австралохлорин, никелевый комплекс, оксим *мезо*-формилоктаэтилпорфирина, тетраацетат свинца.

Недавно нами было показано, что никелевый комплекс *мезо*-диметиламинопропенил-1-октаэтилпорфирина в виде иодметилата **1** в условиях мягкого термоллиза (кипячение в растворе 1,2-дихлорэтана) гладко превращается в изомер нового макроцикла **2**, названный нами "австралохлорином" [1]. Это соединение представляет собой хлорин, содержащий сопряженный шестичленный цикл и экзоциклическую двойную связь. Предполагаемый механизм превращения соединений **1** в **2** состоит в генерировании аллильного карбокатиона, который способен депротонировать группу  $\alpha$ -СН в соседнем этильном фрагменте с образованием конечных продуктов реакции.

Известно также, что альдоксимы (как алифатические, так и ароматические) при взаимодействии с тетраацетатом свинца могут давать разнообразные реакционноспособные частицы, включая ионы и радикалы [2].

Изучая реакционную способность альдоксимов порфиринового ряда [3], мы попытались применить данный подход — генерирование реакционноспособных частиц из альдоксима под действием тетраацетата свинца — для синтеза гетероаналогов австралохлорина.



- 1 X =  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{I}^-$   
 3 X = NOH  
 4 X =  $\text{N}^+\text{Me}_2\text{I}^-$

Действительно, при обработке раствора никелевого комплекса оксима *мезо*-формилоктаэтилпорфирина **3** (получен из производного **4** и гидросиламина [3])  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  (1.2 экв) в хлористом метиле в присутствии избытка триэтиламина при комнатной температуре за 5 мин образуется смесь двух изомерных хлоринов **5** и **6** с общим выходом 77%.

Структура индивидуальных изомеров **5** и **6** — гетероаналогов австралохлорина — была определена на основании изучения спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и их сравнения с уже описанными нами для индивидуальных изомеров **2** [1].

**Изомер 5** (менее полярный при разделении смеси на силикагеле) выделен с выходом 47%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 МГц): 9.56 (1H, с,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 9.07, 9.00 и 8.38 (3H, три с, *мезо*-H); 6.96 (1H, к,  $J = 7.6$  Гц,  $=\text{CHCH}_3$ ); 3.80—3.30 (12H, перекрыв. к,  $\text{CH}_2$  периферич. Et); 2.58 (3H, д,  $J = 7.6$  Гц,  $=\text{CHCH}_3$ ); 2.05 и 1.60 (2H, м,  $\text{CH}_2$  от  $\text{CH}_2\text{Et}$ ); 1.80—1.50 (18H, перекрыв. т,  $\text{CH}_3$  периферич. Et); 0.67 м. д. (3H, т,  $J = 7.4$  Гц,  $\text{CH}_3$  от  $\text{CH}_2\text{Et}$ ). УФ спектр (относит. интенсивность, хлороформ): 413 (13.5), 505 (1.0), 598 нл (1.5), 641 (6.3).

**Изомер 6** (более полярный при разделении смеси на силикагеле) выделен с выходом 30%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 МГц): 9.53 (1H, с,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 9.05—9.02 и 8.46 (3H, три с, *мезо*-H); 6.62 (1H, к,  $J = 7.5$  Гц,  $=\text{CHCH}_3$ ); 3.80—3.30 (12H, перекрыв. к,  $\text{CH}_2$  периферич. Et); 2.40 (3H, д,  $J = 7.5$  Гц,  $=\text{CHCH}_3$ ); 1.80 и 1.30 (2H, м,  $\text{CH}_2$  от  $\text{CH}_2\text{Et}$ ); 1.70—1.50 (18H, перекрыв. т,  $\text{CH}_3$  периферич. Et); 0.83 м. д. (3H, т,  $J = 7.3$  Гц,  $\text{CH}_3$  от  $\text{CH}_2\text{Et}$ ). УФ спектр идентичен таковому для изомера **5**.

Представленное нами в данной работе превращение альдоксима ряда октаэтилпорфирина характерно не только для никелевого, но и медного, палладиевого и платинового комплексов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. V. Yashunsky, G. V. Ponomarev, A. S. Moskovkin, D. P. Arnold, *Aust. J. Chem.*, **50**, 487 (1997).
2. R. N. Butler, F. L. Scott, T. A. F. O'Mahony, *Chem. Rev.*, **73**, 93 (1973).
3. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *ХГС*, № 4, 558 (2000).

Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев

Институт биомедицинской химии РАН,  
Москва 119832  
e-mail: gelii@main.ibmh.msk.su

Поступило в редакцию 09.12.99

ХГС. — 2000. — № 4. — С. 560

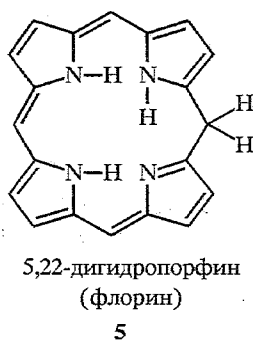
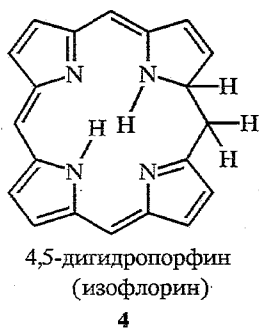
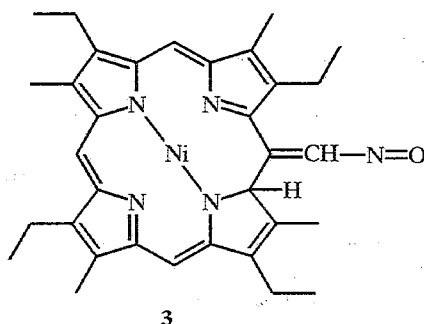
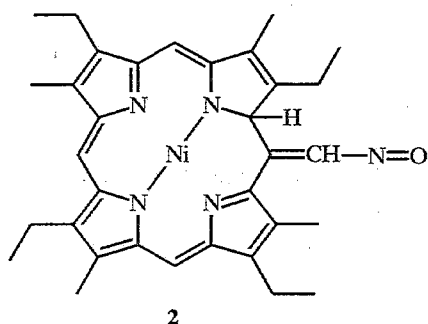
## ХИМИЯ ОКСИМОВ *МЕЗО*-ФОРМИЛПОРФИРИНОВ. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В ИЗОФЛОРИНЫ

**Ключевые слова:** изофлорин, никелевый комплекс, оксим *мезо*-формилэтиопорфирина.

В предыдущем сообщении [1] мы описали нетривиальное превращение оксимов *мезо*-формилпорфиринов с высоким выходом в соответствующие *мезо*-цианопорфирины в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  [1].

В процессе исследования химических свойств оксимов *мезо*-формилпорфиринов мы обнаружили, что растворы  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Pd}^{+2}$  комплексов оксимов ряда *мезо*-формилпорфиринов в хлороформе или хлористом метиле при их встряхивании с водой изменяют окраску от традиционной красной до бурожелтой. В некоторых случаях добавление водного раствора бикарбоната натрия приводит к ускорению этого процесса. Напротив, встряхивание с разбавленной соляной кислотой не приводит к каким-либо превращениям оксимов. В электронном спектре реакционной смеси постепенно уменьшается полоса  $\text{Soret}$ , что свидетельствует о протекании процесса, приводящего к нарушению цепи сопряжения в порфириновом 18-π-членном макроцикле. Так, перемешивание 15—30 мин раствора  $\text{Ni}$  комплекса оксима *мезо*-формилэтиопорфирина-1 (**1**) в хлористом метиле в присутствии воды приводит после хроматографического разделения продуктов реакции на силикагеле в хлористом метиле к двум основным продуктам реакции и с выходом 40—50% с практически одинаковыми электронными спектрами, характерной особенностью которых была интенсивная и очень широкая полоса поглощения в области 700—800 нм, а в УФ части спектра — несколько также уширенных полос, по интенсивности сравнимых с длинноволновой полосой. На основании анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектров мы установили, что данные соединения являются изомерными продуктами трансформации оксима **1** в новые гетероциклы **2**, **3**, которые можно отнести к производным *экзо*-метиленизофлорина (под изофлорином подразумеваем производные 4,5-дигидропорфирина **4**, в отличие от классических флоринов, т. е. 5,22-дигидропорфиринов **5** [2]). Поскольку соотношение более подвижного на силикагеле изомера **2** и менее подвижного изомера **3** составляет

1:3, можно заключить, что на направление изомеризации *мезо*-оксима большое влияние оказывает периферическое окружение, т. е. размер и состав соседних  $\beta$ -пиррольных заместителей; существенное значение имеет также природа металлокомплекса.



Соединения 2, 3 устойчивы и не претерпевают каких-либо дальнейших превращений в органических растворителях (хлороформ, бензол, ДМФА, пиридин), а также при хроматографировании на силикагеле. Следовательно, процесс изомеризации оксимов порфиринов в изофлорины является необратимым.

Обнаруженное превращение характерно лишь для металлокомплексов оксимов *мезо*-формилпорфиринов. Процесс изомеризации в изофлорин чрезвычайно чувствителен к присутствию того или иного центрального иона. В некоторых случаях происходит совершенно другой процесс. Соответствующие свободные основания оксимов *мезо*-формилпорфиринов в этих условиях устойчивы и в подобную перегруппировку не вступают.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *ХГС*, № 4, 558 (2000).
2. D. Dolphin, *The Porphyrins*, Pergamon Press, 1978, 2, 22.

**Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев**

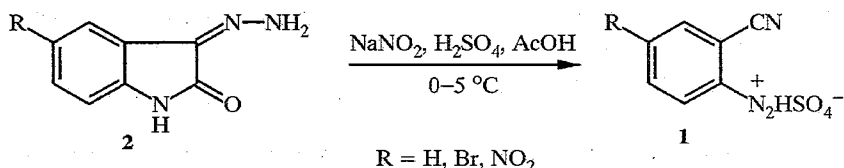
Институт биомедицинской химии РАН,  
Москва 119832  
e-mail: gelii@main.ibmh.msk.su

Поступило в редакцию 27.12.99

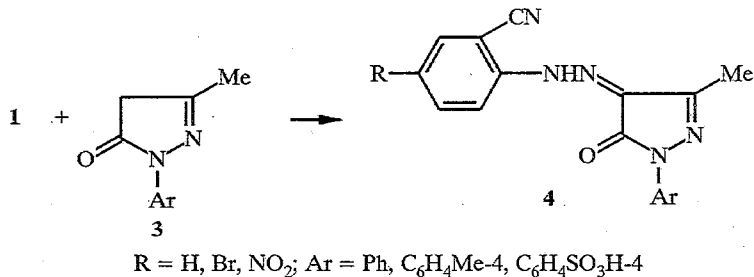
## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 4-АРИЛГИДРАЗОНОВ 1-АРИЛ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛ-4,5-ДИОНОВ

**Ключевые слова:** 4-арилгидразоны 1-арил-3-метилпиразол-4,5-дионов, 1-арил-3-метилпиразолоны-5, реакция сочетания, соли арилдиазониев.

Обычно 4-арилгидразоны 1-арил-3-метилпиразол-4,5-дионов получают сочетанием 1-арил-3-метилпиразолонов-5 с арилдиазониевыми солями [1]. Общий метод синтеза последних — диазотирование первичных ароматических аминов. Этот метод нередко ограничен многостадийными и сложными синтезами исходных аминов  $ArNH_2$ . Это в частности касается производных анилина, содержащих в *орто*-положении группу  $CN$ , особенно наряду с другими заместителями. Мы показали, что для получения такого рода солей арилдиазония **1** можно использовать реакцию легко доступных гидразонов **2** с нитрозилсерной кислотой в среде уксусной кислоты [2]:



Полученные соли **1** были введены *in situ* в реакцию сочетания с производными пиразолона-5 **3**; таким образом с высокими выходами были синтезированы не описанные ранее соединения **4**.



**4-(2-Цианофенил)гидразон 3-метил-1-фенилпиразол-4,5-диона (4, R = H, Ar = Ph).** К соли **1** (R = H) [2] при перемешивании при комнатной температуре постепенно добавляют раствор 1.1 г (0.0063 моль) 3-метил-1-фенилпиразолона-5 в 10 мл спирта, охлажденный до 5 °С. Смесь перемешивают 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, трижды промывают водой и перекристаллизовывают из смеси спирт-ДМФА. Получают 0.8 г (42.6%), т. пл. 226 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2220 (CN), 1610 (N—N=C), 1720 (CO). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 205.6 (1.92), 247.6 (1.94), 380.8 (1.91). Найдено, %: С 67.14; Н 4.21; N 22.71.  $C_{17}H_{13}N_5O$ . Вычислено, %: С 67.31; Н 4.32; N 23.09.

Аналогично получают другие соединения **4** из соответствующих **1** и **3**.

**4-(4-Бром-2-цианофенил)гидразон 3-метил-1-фенилпиразол-4,5-диона (4, R = Br, Ar = Ph).** Выход 50.6%, т. пл. 232 °С (спирт-ДМФА). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2224 (CN), 1625 (N—N=C), 1720 (CO). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 206 (1.78), 246.8 (1.72), 385.6 (1.73). Найдено, %: С 53.12; Н 3.16; N 18.32.  $C_{17}H_{12}BrN_5O$ . Вычислено, %: С 53.42; Н 3.16; N 18.32.

**4-(2-Цианофенил-4-нитро)гидразон 3-метил-1-фенилпиразол-4,5-диона (4, R = NO<sub>2</sub>, Ar = Ph).** Выход 69.4%, т. пл. 275 °С (спирт-ДМФА). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2228 (CN), 1615 (N—N=C), 1735 (CO), 1365, 1540 (NO<sub>2</sub>). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 204.4 (1.59), 246.4 (1.58), 393.6 (1.59). Найдено, %: С 59.03; Н 3.15; N 23.78.  $C_{17}H_{12}N_6O_3$ . Вычислено, %: С 58.62; Н 3.47; N 24.13.

4-(2-Цианофенил)гидразон 3-метил-1-(*n*-толил)пиразол-4,5-диона (4, R = H, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Выход 86.3%, т. пл. 234 °С (спирт—ДМФА). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2230 (CN), 1605 (N—N=C), 1670 (CO). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 205.6 (1.84), 246.8 (1.76), 381.2 (1.69). Найдено, %: C 69.38; H 4.48; N 22.34. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: C 68.12; H 4.76; N 22.07.

4-(4-Бром-2-цианофенил)гидразон 3-метил-1-(*n*-толил)пиразол-4,5-диона (4, R = Br, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Выход 93.5%, т. пл. 243 °С (спирт—ДМФА). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2232 (CN), 1620 (N—N=C), 1660 (CO). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 208.8 (1.84), 247.2 (1.78), 385.2 (1.64). Найдено, %: C 54.18; H 3.42; N 17.18. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: C 54.56; H 3.56; N 17.67.

4-(2-Циано-4-нитрофенил)гидразон 3-метил-1-(*n*-толил)пиразол-4,5-диона (4, R = NO<sub>2</sub>, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Выход 83.3%, т. пл. 280 °С (спирт—ДМФА). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2234 (CN), 1620 (N—N=C), 1705 (CO), 1340, 1515 (NO<sub>2</sub>). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 206.0 (1.73), 244.4 (1.68), 394.2 (1.28). Найдено, %: C 59.54; H 4.25; N 23.47. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 59.66; H 3.89; N 23.19.

4-(2-Цианофенил)гидразон 3-метил-1-(*n*-сульфофенил)пиразол-4,5-диона (4, R = H, Ar = 4-NO<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Выход 63%, т. пл. 331 °С (из воды). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2230 (CN), 1605 (N—N=C), 1665 (CO), 1345, 1120 (SO<sub>2</sub>OH). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 205.2 (1.84), 250.0 (1.55), 385.6 (1.62). Найдено, %: C 53.12; H 3.42; N 18.01. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 53.25; H 3.42; N 18.36.

4-(4-Бром-2-цианофенил)гидразон 3-метил-1-(*n*-сульфофенил)пиразол-4,5-диона (4, R = Br, Ar = 4-NO<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Выход 73.9%, т. пл. 341 °С (спирт—вода). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2240 (CN), 1615 (N—N=C), 1665 (CO), 1335, 1115 (SO<sub>2</sub>OH). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 206.8 (1.67), 250.4 (1.28), 394.0 (1.39). Найдено, %: C 44.37; H 2.42; N 15.48. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 44.16; H 2.61; N 15.15.

4-(2-Циано-4-нитрофенил)гидразон 3-метил-1-(*n*-сульфофенил)пиразол-4,5-диона (4, R = NO<sub>2</sub>, Ar = 4-NO<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Выход 71.6%, т. пл. 369 °С (спирт—вода). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2235 (CN), 1625 (N—N=C), 1660 (CO), 1330, 1125 (SO<sub>2</sub>OH), 1370, 1520 (NO<sub>2</sub>). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 205.2 (1.76), 301.2 (1.41), 400.0 (0.91). Найдено, %: C 47.28; H 2.98; N 19.09. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: C 47.66; H 2.82; N 19.61.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. М. Пармертер, в кн. Органические реакции, Москва, ИЛ, 10, 7 (1963).
2. М.-Г. А. Швехгеймер, О. А. Морева, Т. И. Яковенко, ДАН, 360, 206 (1999).

М.-Г. А. Швехгеймер, О. А. Морева

Московский государственный текстильный  
университет им. А. Н. Косыгина,  
Москва 117918, Россия  
e-mail: office@msta.ac.ru

Поступило в редакцию 03.03.2000

ХГС. — 2000. — № 4. — С. 563

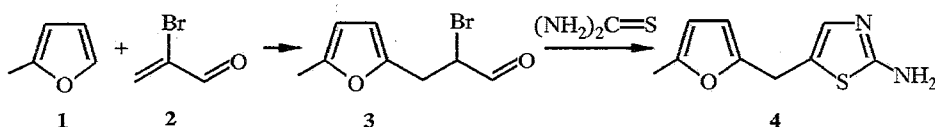
## МЕТОД СИНТЕЗА

### 2-АМИНО-5-[(5-МЕТИЛ-2-ФУРИЛ)МЕТИЛ]ТИАЗОЛА

Ключевые слова: 2-бром-3-(5-метилфурил-2)пропаналь, реакция с тиомочевинной.

Производные 2-аминотиазола, содержащие заместители в положении 5, менее доступны, чем 4-замещенные аналоги, что обусловлено сравнительно ограниченным кругом  $\alpha$ -галогензамещенных альдегидов, используемых в синтезе производных тиазола по методу Ганча [1, 2]. Ранее нами предложен способ получения 2-амино-5-R-бензилтиазолов взаимодействием продуктов хлорарилрования акролеина ArCH<sub>2</sub>CH(Cl)CHO с тиомочевинной [3]. В настоящей работе показана возможность реализации схемы, не требующей участия

диазосоединений, для синтеза 2-аминотиазолов, содержащих в положении 5 5-R-2-фурилметильные группы. Реакцией сильвана (1) с  $\alpha$ -бромакролеином (2) получен альдегид 3, который легко циклизуется при взаимодействии с тиомочевинной с образованием соединения 4.



**2-Бром-3-(5-метилфурил-2)пропаналь (3).** К смеси 18 мл сильвана 1 и 5 мл AcOH добавляют по каплям 27 г  $\alpha$ -бромакролеина при температуре 35 °С. Через 3 ч реакционную смесь перегоняют в вакууме. Выход альдегида 3 23.9 г (55%). Т. кип. 114—115 °С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5234. Найдено, %: С 44.10; Н 4.02; Вг 36.65. С<sub>8</sub>Н<sub>9</sub>ВгО<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 44.26; Н 4.18; Вг 36.81.

**2-Амино-5-[(5-метилфурил-2)метил]тиазол (4).** Раствор 0.8 г тиомочевинной и 2.2 г альдегида 3 в 15 мл этанола кипятят 2 ч. Реакционную смесь растворяют в воде, подщелачивают, выпавший осадок перекристаллизовывают из этанола. Выход 1.4 г (72%). Т. пл. 85—86 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.20 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.88 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.95 (1H, д, CH<sub>фурил</sub>); 5.98 (1H, д, CH<sub>фурил</sub>); 6.71 (1H, с, CH<sub>тиазол</sub>); 6.73 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 55.42; Н 5.08; N 14.35. С<sub>9</sub>Н<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 55.64; Н 5.19; N 14.42.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Спрейг, А. Ленд, *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфила, ИЛ, Москва, 1961, 5, 395.
2. И. К. Моисеев, М. Н. Земцова, Н. В. Макарова, *ХТС*, № 7, 867 (1994).
3. Н. Д. Обушак, В. С. Матийчук, Н. И. Ганущак, *ЖОРХ*, 33, 1081 (1997).

Н. Д. Обушак, В. С. Матийчук, В. В. Турыця, В. М. Цялковский

Львовский национальный университет  
им. Ивана Франко,  
Львов 79602, Украина

Поступило в редакцию 26.01.2000

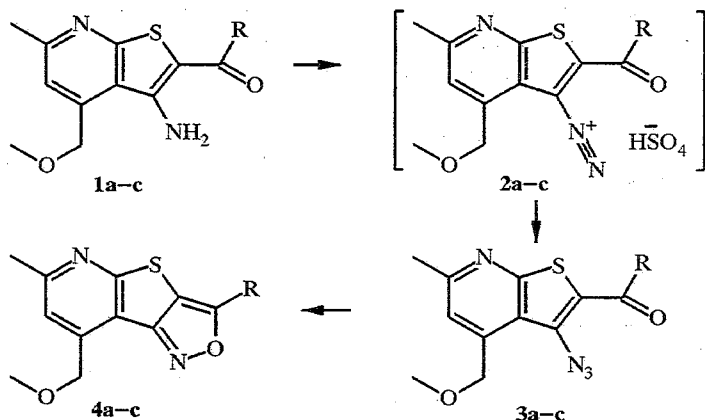
ХТС. — 2000. — № 4. — С. 564

#### НОВАЯ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА — ИЗОКСАЗОЛО[3',4':4,5]ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИН

Ключевые слова: тиенопиридин, изоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин.

В продолжение наших работ по синтезу полициклических гетероароматических систем на основе 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов [1–3] получены производные новой гетероциклической системы — изоксазоло[3',4':4,5]-тиено[2,3-*b*]пиридина.

Тиенопиридины 1а–с диазотировали в уксусной кислоте смесью нитрита натрия и концентрированной серной кислоты при 0–5 °С и, не выделяя диазониевые соли 2а–с, замещали диазониевую группировку на азидогруппу, действуя избытком азидата натрия. Термолиз азидов 3а–с в ксилоле приводит к замыканию изоксазольного кольца и образованию новой конденсированной системы (соединения 4а–с).



1a–3a R = Ph; 1b–3b R = 4-Br-Ph; 1c–3c R = Ad<sup>1</sup>

**6-Метил-8-метоксиметил-3-фенилизоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин (4a).** Т. пл. 160–161°C (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 200 МГц): 2.63 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.53 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.88 (2H, с, OCH<sub>2</sub>); 7.40 (1H, с, H<sub>Py</sub>); 7.77 (2H, м, *m*-H<sub>Ar</sub>); 7.57 м. д. (3H, м, *o,n*-H<sub>Ar</sub>). Выход 63%. Найдено, %: С 66.0; Н 4.5; N 9.2; S 10.1. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 65.8; Н 4.6; N 9.0; S 10.3.

**3-(4-Бромфенил)-6-метил-8-метоксиметиллизоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин (4b).** Т. пл. >200 °С разл. (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц): 2.72 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.62 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.01 (2H, с, OCH<sub>2</sub>); 7.28 (1H, с, H<sub>Py</sub>), 7.44 (2H, д, *J* = 8 Гц, *m*-H<sub>Ar</sub>); 7.69 м. д. (2H, д, *J* = 8 Гц, *o*-H<sub>Ar</sub>). Выход 60%. Найдено, %: С 52.3; Н 3.5; N 7.2. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 52.5; Н 3.4; N 7.0.

**3-(1-Адамантил)-6-метил-8-метоксиметиллизоксазоло[3',4':4,5]тиено[2,3-*b*]пиридин (4с).** Т. пл. 162–163 °С (из гексана). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 МГц): 1.84 (6H, с, Ad); 2.15 (9H, с, Ad); 2.68 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.58 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.93 (2H, с, OCH<sub>2</sub>); 7.37 м. д. (1H, с, H<sub>Py</sub>). Выход 65%. Найдено, %: С 68.4; Н 6.5; N 7.8; S 8.8. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 68.5; Н 6.6; N 7.6; S 8.7.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, С. Н. Михайличенко, В. К. Василин, В. Г. Кульневич, ХТС, № 10, 1432 (1996).
2. Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, Е. Ю. Камбулов, Г. Д. Крапивин, ХТС, № 6, 856 (1997).
3. Е. А. Кайгородова, Л. Д. Конюшкин, С. Н. Михайличенко, В. К. Василин, А. В. Сазонов, В. Г. Кульневич, ХТС, № 3, 337 (1999).

В. К. Василин, Е. А. Кайгородова, Г. Д. Крапивин

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072, Россия  
e-mail: organics@kubstu.ru

Поступило в редакцию 18.01.2000  
После доработки 08.03.2000

ХТС. — 2000. — № 4. — С. 565



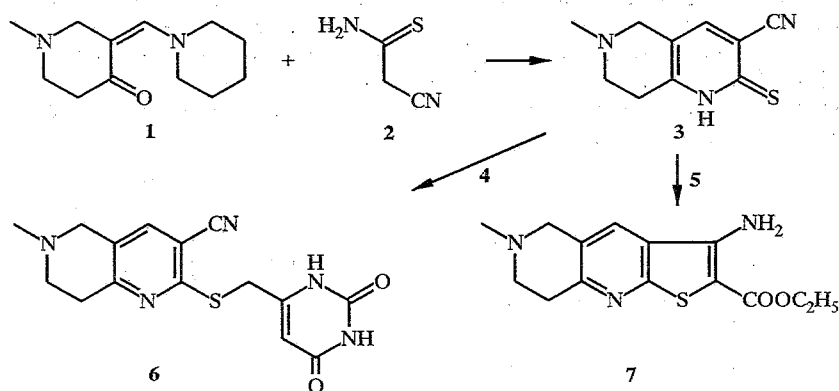
## СИНТЕЗ 6-МЕТИЛ-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО-3-ЦИАНО-1,6-НАФТИРИДИН-2(1H)-ТИОНА

Ключевые слова: метилпиперидон, 1,6-нафтиридин, цианацетамид, гетероциклизация.

Несмотря на высокую биологическую активность производных 1,6-нафтиридинов, их частично гидрированных аналогов, данные по их синтезу на основе производных циануксусной кислоты немногочисленны [1, 2].

Нами впервые изучена реакция 1-метил-3-(1-пиперидинометилена)-4-пиперидона (1) с цианоацетамидом (2) в мягких условиях кислотного катализа, приводящая к 1,6-нафтиридину 3.

Строение соединения 3 подтверждено спектральными данными и химическими превращениями. Алкилирование 3 6-хлорметилурацилом (4) и этилхлорацетатом (5) в щелочной среде приводит к образованию сульфида (6), в случае эфира 5 выделен продукт циклизации по реакции Торпа—Циглера (7) [3].



**6-Метил-5,6,7,8-тетрагидро-3-циано-1,6-нафтиридин-2(1H)-тион (3).** Выход 1.1 г (54%). Т. пл. 254—256 °С (ДМФА). ИК спектр (в вазелиновом масле): 2221 ( $\nu$  CN), 3386 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-d<sub>6</sub>): 13.88 (1H, уш. с, NH); 7.89 (1H, с, С<sub>4</sub>-нафтиридина); 3.29 (2H, с, СН<sub>2</sub>); 2.77 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 2.60 (2H, с, СН<sub>2</sub>); 2.32 м. д. (3H, с, СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 58.29; Н 4.79; N 20.61; S 15.26. С<sub>10</sub>Н<sub>11</sub>Н<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 58.51; Н 4.91; N 20.46; S 15.39.

**2-(2,4-Диокси-1,2,3,4-тетрагидро-6-пиримидинилметилтио)-6-метил-5,6,7,8-тетрагидро-3-циано-1,6-нафтиридин (6).** Выход 2.96 г (90%). Т. пл. >300 °С (ДМФА). ИК спектр (в вазелиновом масле): 3250, 3190, 3140 ( $\nu$  NH), 2210 (CN), 1662 ( $\nu$  C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-d<sub>6</sub>): 11.05 (2H, уш. с, С<sub>4</sub> нафтиридина); 5.52 (1H, с, 5-Н урацила); 4.17 (2H, с, СН<sub>2</sub>); 3.35 (2H, с, СН<sub>2</sub>); 2.94 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 2.71 (2H, с, СН<sub>2</sub>); 2.36 м. д. (3H, с, СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 54.44; Н 4.55; N 21.042; S 9.926. С<sub>15</sub>Н<sub>15</sub>Н<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 54.77; Н 4.48; N 21.26; S 9.73.

**3-Амино-2-этоксикарбонил-6-метил-5,6,7,8-тетрагидропено[2,3-*b*]-1,6-нафтиридин (7).** Выход 2.64 г (95%). Т. пл. 232—234 °С (EtOH). ИК спектр (в вазелиновом масле): 3245 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>), 1720 ( $\nu$  C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-d<sub>6</sub>): 8.20 (1H, с, С<sub>4</sub> нафтиридина); 7.72 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 4.27 (2H, кв, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>); 3.61 (2H, с, СН<sub>3</sub>); 3.01 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 2.73 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 2.39 (3H, с, СН<sub>3</sub>); 1.29 м. д. (3H, т, СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 57.44; Н 5.86; N 14.32; S 11.36. С<sub>13</sub>Н<sub>16</sub>Н<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 56.09; Н 5.79; N 15.09; S 11.51.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, *Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Орган. химия*, вып. 16, Москва, 1990, 232.
2. E. M. Hawes, D. K. J. Gorecki, *J. Heterocycl. Chem.*, 4, 153 (1974).
3. V. P. Litvinov, L. A. Rodinovskaya, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, A. Senning, *Sulphur Reports*, 13, 1 (1992).

В. В. Шелякин, М. О. Лозинский

Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 253660  
e-mail: iochkiev@sovam.com

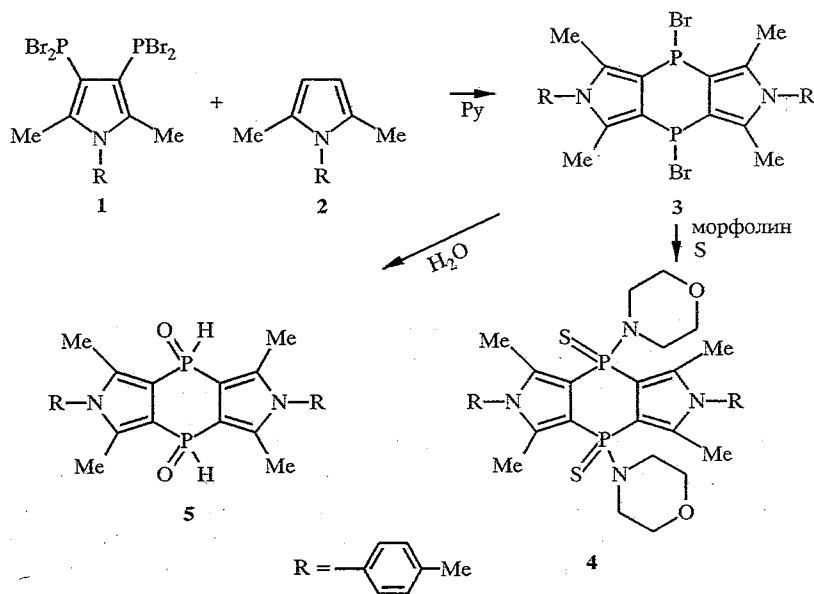
Поступило в редакцию 26.01.2000

ХГС. — 2000. — № 4. — С. 567

## ТЕТРАГИДРОДИПИРРОЛО[3,4-*b,e*]-1,4-ДИФОСФОРИНЫ

Ключевые слова: бисдибромфосфин, бистиоморфолид, бисфосфит, дифосфорин, тетрагидропирроло[3,4-*b,e*]дифосфорины.

Дигидробензодифосфорины интересны в качестве объектов конформационного анализа [1, 2]. Среди их бисгетероциклических аналогов известны только дитиенодифосфорины [3]. Нами найдено, что взаимодействие бисдибромфосфина **1** с пирролом **2** в пиридине в мягких условиях приводит к образованию дифосфорина **3**, из которого с хорошими выходами получены бистиоморфолид **4** и бисфосфит **5**.



**1,8-Дибром-1,3,5,7-тетраметил-2,6-ди(*n*-толил)-2,4,6,8-тетрагидродипирроло[3,4-*b,e*]-1,4-дифосфорин (3).** К раствору 0.01 моль бисдибромфосфина **1** [4] в 50 мл пиридина приливают при перемешивании раствор 0.01 моль пиррола **2** в 10 мл пиридина. Спустя 72 ч смесь отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 50 мл бензола, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток кипятят с 50 мл гексана. Выход 74%. Т. пл. 308 °С. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 39.1 м. д. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ТМС): 2.20 (12H, с, Нет- $\text{CH}_3$ ); 2.57 (6H, с, Ar- $\text{CH}_3$ ); 7.05 м. д. (4H, д,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, *m*-Ar). Найдено, %: N 4.69; P 10.57.  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2\text{Br}_2$ . Вычислено, %: N 4.76; P 10.53.

1,3,5,7-Тетраметил-1,4-диморфолино-2,6-ди(*n*-толил)-1,8-дитиоксо-2,4,6,8-тетрагидропирроло[3,4-*b,e*]-1,4-дифосфорин (4). К раствору 0.01 моль дифосфорина 3 в 50 мл бензола добавляют по каплям при перемешивании раствор 0.02 моль морфолина в 50 мл бензола. Спустя 2 ч к реакционной смеси присыпают 0.02 моль серы и кипятят 1 ч. Отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. Продукт кристаллизуют из этилового спирта. Выход 73%. Т. пл. 335 °С. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 34.6 м. д. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMC): 2.38 (12H, с, Нет-CH<sub>3</sub>); 2.46 (6H, с, Ar-CH<sub>3</sub>); 3.20 (8H, м, CH<sub>2</sub>-N); 3.60 (8H, м, CH<sub>2</sub>-O); 7.10 (4H, д,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Гц, *m*-Ar); 7.34 м. д. (4H, д,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Гц, *o*-Ar). Найдено, %: N 9.42; P 10.29.  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$ . Вычислено, %: N 9.33; P 10.31.

1,3,5,7-Тетраметил-2,6-ди(*n*-толил)-1,8-диоксо-2,4,6,8-тетрагидропирроло[3,4-*b,e*]-1,4-дифосфорин (5). К раствору 0.01 моль дифосфорина 3 в 100 мл хлористого метилена добавляют 20 мл воды. Спустя 24 ч органический слой отделяют и промывают 2 × 20 мл воды, сушат сульфатом натрия и упаривают в вакууме. Остаток кипятят с 20 мл диэтилового эфира. Выход 53%. Т. пл. 279 °С. Спектр  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 47.0 м. д. ( $J_{\text{HH}} = 150$  Гц). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMC): 2.26 (12H, с, Нет-CH<sub>3</sub>); 2.46 (6H, с, Ar-CH<sub>3</sub>); 7.11 (4H, д,  $J_{\text{HH}} = 8.1$  Гц, *m*-Ar); 7.35 (4H, д,  $J_{\text{HH}} = 8.1$  Гц, *o*-Ar); 7.37 м. д. (2H, д,  $J_{\text{HP}} = 150$  Гц). Найдено, %: N 6.12; P 13.33.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ . Вычислено, %: N 6.06; P 13.39.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Davis, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, N 10, 3770 (1964).
2. K. G. Weinberg, *J. Org. Chem.*, 40, 3586 (1975).
3. J. P. Lampin, F. Mattey, *J. Organomet. Chem.*, 71, 239 (1974).
4. A. A. Tolmachev, S. P. Ivonin, A. A. Chaikovskaya, T. E. Terikovska, T. N. Kudrya, A. M. Pinchuk, *Heteroatom Chem.*, 10, 223 (1999).

С. П. Ивонин

Днепропетровский государственный  
университет, Днепропетровск 320005,  
Украина  
e-mail: cf@ff.dsu.dp.ua

Поступило в редакцию 30.10.99