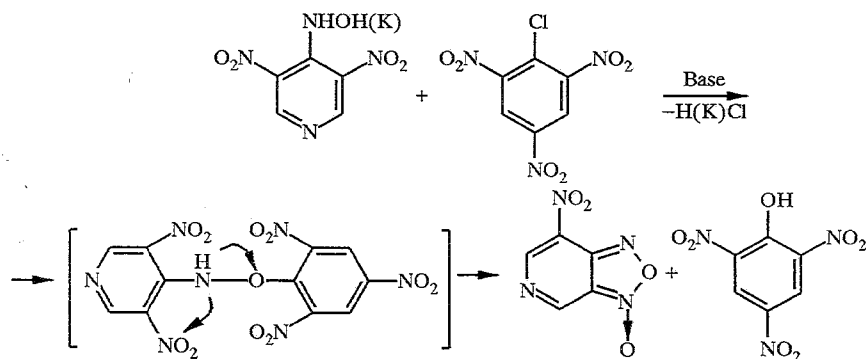


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБРАЗОВАНИЕ ФУРОКСАНОВОГО ЦИКЛА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 3,5-ДИНИТРО-4-ГИДРОКСИЛ-
АМИНОПИРИДИНА С ПИКРИЛХЛОРИДОМ

Ключевые слова: 3,5-динитро-4-гидроксиламинопиридин, пикрилхлорид, механизм образования фуроксанового цикла, синтез 3-нитро-4,5-пиридофуоксана.

В продолжение работ по установлению механизма образования фуроксанового цикла в реакции Ниецки—Дичи [1] на примере пиридопроизводных мы установили, что взаимодействие 3,5-динитро-4-гидроксиламинопиридина с пикрилхлоридом в присутствии основного агента приводит к 3-нитро-4,5-пиридофуоксану и пикриновой кислоте. Встречным синтезом — взаимодействием калиевой соли 3,5-динитро-4-гидроксиламинопиридина с пикрилхлоридом — получены аналогичные соединения согласно схеме:



Наличие фуроксанового цикла, как и в описанных ранее примерах [1], мы объясняем промежуточным образованием нестабильного эфира гидросиламина, согласованный распад которого приводит к 3-нитро-4,5-пиридофуоксану и пикриновой кислоте. Таким образом, данные реакции указывают на идентичность механизма образования фуроксанового цикла, как для арен-, так и пиридопроизводных.

3-Нитро-4,5-пиридофуоксан получают при перемешивании в течение 15 мин 4.0 г (0.02 моль) 3,5-динитро-4-гидроксиламинопиридина с 4.95 г (0.02 моль) пикрилхлорида в 30 мл метанола в присутствии основного агента — гидрокарбоната или ацетата натрия — при 20–25 °С. Реакционную массу разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают хлороформом, водой и сушат. Выход 3.2 г (88%), т. пл. 134–135 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. Р. Ключников, В. И. Старовойтов, Ф. Г. Хайрутдинов, В. В. Головин, *ХГС*, № 3, 428 (1996).

О. Р. Ключников^а, Ф. Г. Хайрутдинов, В. В. Головин, И. Ф. Фаляхов

*Казанский государственный
технологический университет,
Казань 420015, Россия*

Поступило в редакцию 10.01.2000

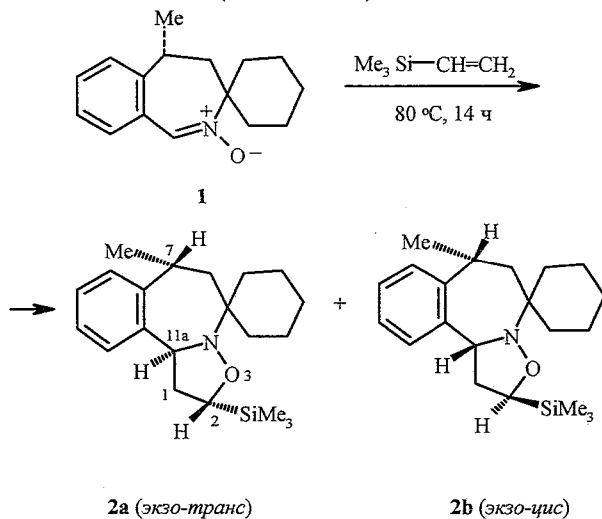
^а*Казанский государственный
энергетический институт,
Казань 420066, Россия
e-mail: oleg@knet.ru*

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИМЕТИЛВИНИЛСИЛАНА К N-ОКСИДУ 4,5-ДИГИДРО-5- МЕТИЛ-3Н-[БЕНЗ-2-АЗЕПИН-3'-СПИРОЦИКЛОГЕКСАНА]

Ключевые слова: бенз-2-азепины, изоксазолидины, циклические нитроны, [3+2]-циклоприсоединение.

1,3-Диполярное циклоприсоединение к нитрону **1** акрилонитрила [1], метил- и этилакрилатов [2] протекает не регио- и не стереоспецифично, а присоединение стирола [3] — региоселективно с образованием 5-фенилзамещенного изоксазолидинового кольца.

Установлено, что при кипячении нитрона **1** в бензоле с избытком триметилвинилсилана [3+2]-циклоприсоединение протекает региоселективно с образованием двух стереоизомерных 2-триметилсиллилзамещенных изоксазолидинов **2a** и **2b** (выход 76%) в соотношении ~1 : 0.6.



Хроматографически в индивидуальном виде был выделен **2a**.

Соединения **2a** и **2b** образуются из экзо-переходного состояния в результате подхода молекулы триметилвинилсилана соответственно в *транс*- или *цис*-положение к метильной группе при атоме C₍₅₎ нитрона **1**.

Пространственное строение аддуктов **2a** и **2b** установлено с помощью спектров ЯМР ¹H, используя данные по гомоядерным эффектам Оверхаузера протонов 7-Н, 11a-Н, 1-НА, 1-НВ и 2-Н. Установленная региоселективность является вторым примером такого [3+2]-циклоприсоединения в ряду циклических нитронов бенз-2-азепинового ряда.

2-Триметилсилил-7-метил-1,2,4,6,7,11a-гексагидро-5Н-изоксазоло[3,2-а]бенз-2-азепин-5-спироциклогексаны (**2a** и **2b**). Найдено, %: С 73.15; Н 9.55; N 3.91. C₂₁H₃₃NOSi. Вычислено, %: С 73.45; Н 9.62; N 4.08.

2a: белые кристаллы, т. пл. 103–105.5 °С (из гексана), R_f 0.55 (Silufol UV-254, этилацетат–гексан, 1:20). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 400 МГц) δ, м. д.: 4.43 (1H, д. д, 11a-Н); 3.75 (1H, м, 7-Н); 3.57 (1H, т, 2-Н); 2.55 (1H, м, 1-НА); 2.43 (1H, м, 1-НВ); 2.00 (1H, д, 6-НА); 1.22 (3H, д, 7-Ме); 1.18 (1H, д. д, 6-НВ). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 856, 1258 (SiMe₃).

2b: (в смеси с **2a**, **2a/2b**, 1:0.6): белые кристаллы, т. пл. 101–103 °С (из гексана), R_f 0.34 (Silufol UV-254, этилацетат–гексан, 1 : 20). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 400 МГц) δ, м. д.: 4.47 (1H, д. д, 11a-Н); 3.62 (1H, д. д, 2-Н); 3.09 (1H, м, 7-Н); 2.72 (1H, м, 1-НА); 2.05 (1H, м, 1-НВ); 1.97 (1H, д, 6-НА); 1.25 (3H, д, 7-Ме); 1.22 (1H, д. д, 6-НВ). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 343 (M⁺, 13), 227 (31), 226 (61), 212 (27), 198 (28), 184 (19), 172 (21), 156 (16), 144 (21), 132 (16), 131 (100), 130 (69), 129 (35), 115 (41), 101 (36), 98 (19), 91 (16), 77 (21), 73 (29), 55 (11), 41 (17). ИК спектр (KBr), см⁻¹: 856, 1258 (SiMe₃).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 99-03-32942a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Варламов, Ф. И. Зубков, К. Ф. Турчин, А. И. Чернышев, Р. С. Борисов, *ХГС*, в печати.
2. А. В. Варламов, Ф. И. Зубков, А. И. Чернышев, Н. М. Михайлова, *Тез. докл. III Всероссийского конгресса "Человек и лекарство"*, Фарммединфо, Москва, 1996, 13.
3. А. В. Варламов, К. Ф. Турчин, А. И. Чернышев, Ф. И. Зубков, Т. Н. Борисова, *ХГС*, № 5, 703 (2000).

**А. В. Варламов, Ф. И. Зубков, К. Ф. Турчин^а,
А. И. Чернышев, А. Н. Левов**

Российский университет дружбы народов, Поступило в редакцию 12.05.2000
Москва 117419
e-mail: avarlamov@sci.pfu.edu.ru

^аЦентр по химии лекарственных средств —
Всероссийский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт,
Москва 119815
e-mail: turchin@drug.org.ru

ХГС. — 2000. — № 8. — С. 1144