

Триазидопиридин III может представлять интерес не только как исходное соединение для получения высокоспиновых нитренов, но и как новый фторированный кросс-сшивающий реагент для полимерной химии и молекулярной биологии.

Триазид III. ИК спектр (вазелиновое масло): 2168, 2140, 2108 (N₃), 1628, 1615, 1485, 1432, 1400 (C=C, C=N), 1380, 1340 (N₃), 1280, 1238 (C—N), 1000 см⁻¹ (C—F). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, внутренний стандарт C₆H₅CF₃): -84,0 м. д. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 147,2 (д, C(2), C(6), J_{C-F} = 14 и 3 Гц); 138,7 (д, C(3), C(5), J_{C-F} = 264 Гц); 135,0 (м, C(4)). Масс-спектр, m/z (I, %): M⁺ 239 (36), [M-N₂]⁺ 210 (34), [M-N₂-N₃-F-CN]⁺ 123 (5), [M-3N₂-F-CN]⁺ 109 (20), 102 (11), 88 (5), 83 (26), 71 (100), 57 (35), 52 (5), 50 (5), 43 (5), 38 (9). Найдено, %: C 25,43; N 58,61. C₅N₁₀F₂. Вычислено, %: C 25,21; N 58,82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalguikar R. S., Lahii P. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1997. — Vol. 119. — P. 4771.
2. Azides and nitrenes (reactivity and utility) / Ed. Scriven E. F. V. — N. Y.: Acad. Press, 1984. — P. 97.
3. Ranks R. E., Sparker G. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1972. — N 12. — P. 2964.

С. В. Чапышев

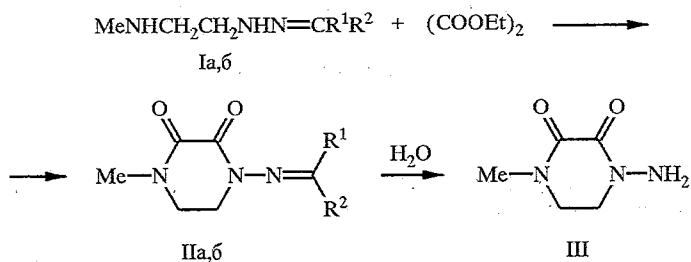
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Россия
e-mail: chap@icp.ac.ru

Поступило в редакцию 30.03.99

ХГС. — 1999. — № 5. — С. 702

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АМИНОПИПЕРАЗИН-2,3-ДИОНА

В связи с изучением строения и свойств алкилиденных производных 2-аминоэтилгидразинов [1, 2] мы обратились к использованию упомянутых соединений в качестве исходных в синтезе гетероциклов. 2-Аминоэтилгидразоны кетонов существуют исключительно в ациклической форме и не склонны к внутримолекулярной циклизации с участием связей NH и C=N. Они имеют два нуклеофильных центра в положениях 1 и 4 — аминный и гидразонный атомы азота, что предполагает возможность взаимодействия с 1,2-диэлектрофилами, например с диэтилоксалатом, с образованием шестичленных гетероциклов.

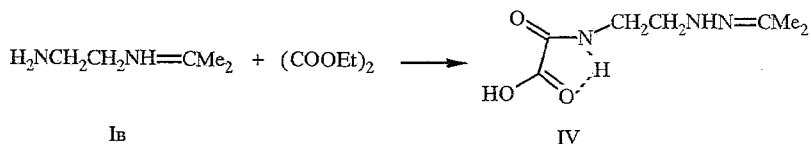


I, Pa R¹ = R² = Me; I, Pb R¹ + R² = (CH₂)₅

Гидразоны Ia,b гладко реагируют с диэтилоксалатом при комнатной температуре, образуя пиперазины Pa,b. Пиперазин Pa легко гидролизуеться,

превращаясь в пиперазин III, причем не требуется даже применения кислотного или основного катализатора.

Вопреки ожиданиям гидразон IV с диэтилоксалатом в тех же условиях образует лишь продукт моноацилирования IV, совершенно не склонный к циклизации.



Образование пиперазин-2,3-диона не происходит ни при нагревании соединения IV, ни при обработке его основанием — этилатом натрия. Возможно, устойчивость продукта ацилирования обусловлена стабилизацией внутримолекулярной водородной связью той его конформации, из которой циклизация невозможна.

Синтез исходных аминоэтилгидразонов описан в работе [1].

1-Изопропилиденамино-4-метилпиперазин-2,3-дион (IIa, C₈H₁₃N₃O₂). К раствору 7,30 г (50 ммоль) диэтилоксалата в 10 мл бензола в течение 10 мин добавляют раствор 6,45 г (50 ммоль) метиламиноэтилгидразона ацетона Ia в 15 мл бензола. Реакционную смесь выдерживают 2 сут при комнатной температуре. Бензол отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из толуола. Получают 6,59 г (36 ммоль, 72%) пиперазина IIa. T_{пл} 134...135 °С. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,90 (3H, с, C—Me); 2,13 (3H, с, C—Me); 3,13 (3H, с, N—Me); 3,65...3,75 м. д. (4H, м, NCH₂CH₂N).

1-Циклогексилиденамино-4-метилпиперазин-2,3-дион (IIб, C₁₁H₁₇N₃O₂) получают из метиламиноэтилгидразона циклогексанона Ib аналогично. Выход 80%. T_{пл} 93...97 °С. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,4...1,8 (6H, м, β,γ-CH₂); 2,1...2,5 (1H, м, α-CH₂); 3,08 (3H, с, N—Me); 3,55...3,75 м. д. (4H, м, NCH₂CH₂N).

1-Амино-4-метилпиперазин-2,3-дион (III, C₅H₉N₃O₂). Раствор 5,50 г (30 ммоль) изопропилиденаминопиперазина IIa в 20 мл 60% этанола помещают в установку для перегонки с дефлегматором и медленно отгоняют смесь ацетона с этанолом. После отгонки ацетона растворитель упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из метанола. Получают 3 г (21 ммоль, 70%) пиперазина III. T_{пл} 160 °С. Спектр ПМР (CD₃OD): 3,11 (3H, с, N—Me); 3,65...3,70 м. д. (4H, м, NCH₂CH₂N).

2-(Этоксалиламино)этилгидразон ацетона (IV, C₉H₁₇N₃O₃). Из 5,80 г (40 ммоль) диэтилоксалата и 4,60 г (40 ммоль) аминоэтилгидразона ацетона Ib в условиях синтеза пиперазина IIa получают 6,05 г (28 ммоль, 70%) гидразона IV. T_{пл} 58...60 °С (из смеси толуол—гептан, 2 : 1). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,35 (3H, т, J = 7 Гц, CH₂CH₃); 4,37 (2H, к, J = 7 Гц, OCH₂); 1,74 (3H, с, =CMe); 1,83 (3H, с, =CMe); 3,2...3,8 м. д. (4H, м, NCH₂CH₂N).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лобанов П. С., Сарафанова Л. А., Потехин А. А. // ХГС. — 1991. — № 10. — С. 1392.
2. Лобанов П. С., Солод О. В., Потехин А. А. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 2310.

П. С. Лобанов, О. Ф. Прокопенко, А. А. Потехин

Санкт-Петербургский государственный
университет, Санкт-Петербург 198904,
Россия
e-mail: psl@matl.wplus.net

Поступило в редакцию 30.03.99