

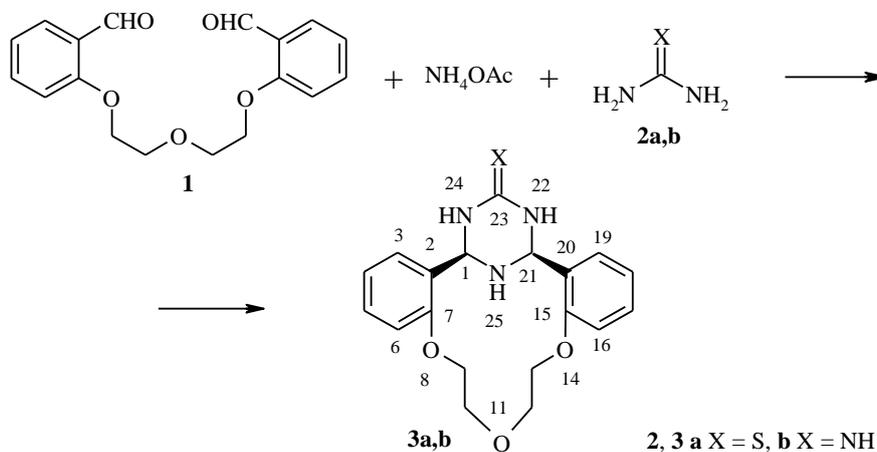
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ
ДИБЕНЗО(ПЕРГИДРОТРИАЗИНО)АЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРОВ

Ключевые слова: дибензо(пергидротриазино)аза-14-краун-4-эфиры, конденсация 1,5-бис(2-формилфенокси)-3-оксапентана с тиомочевинной, гуанидином и аммиаком.

Недавно [1, 2] сообщалось об успешных попытках расширить границы применения реакции Петренко–Критченко введением в конденсацию с диалкилкетонами и аммиаком 1,5-бис(2-формилфенокси)-3-оксапентана (**1**). В результате были разработаны одностадийные способы синтеза новых групп азакраун-эфиров, содержащих пиперидиновый фрагмент, в котором 2,6-диарильные заместители связаны друг с другом полиэтиленоксидным мостиком [3, 4].

В настоящей работе нами была изучена возможность получения азакраун-эфиров, макроцикл которых включал бы пергидротриазиную субъединицу вместо пиперидинового фрагмента. С этой целью в трехкомпонентную конденсацию, проводимую в растворе спирта и уксусной кислоты (13 ч, 20 °С), вместо диалкилкетонов вводили мочевины, тиомочевину и гуанидин. В случае мочевины, по данным хроматомасс-спектрометрии, образуется сложная смесь линейных продуктов конденсации.



Однако, при замене ее на тиомочевину **2a** или гуанидин **2b** кристаллизацией были выделены с выходами 73 и 28%, соответственно, пергидротриазиноаза-14-краун-4-эфиры **3a,b**. Наличие семи гетероатомов и двух гетероциклов в этой новой гетероциклической системе привлекательно для изучения взаимного влияния фрагментов на химические свойства каждого и, в целом, на образование и устойчивость координационных соединений с ионами металлов.

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт остаточные протоны дейтерированного растворителя. ИК спектры записаны на спектрометре IR-75 в таблетках KBr. Для анализа реакционных смесей и чистоты выделенных соединений использовались хромато-масс-спектрометры Finnigan MAT 95 XL (ЭУ, энергия ионизирующих ионов 70 эВ) и PE SCIEX API 165 (150) (Shimadzu HPLC SCL 10Avp, автосемплер Gilson 215, EASD Sedex 75, ионизация ионами H^+).

Азакраун-эфир 3a,b. Раствор 3.14 г (10 ммоль) диальдегида **1**, 10 ммоль тиомочевины или гуанидина и 1.0 г (13 ммоль) ацетата аммония в смеси 30 мл спирта и 2 мл уксусной кислоты перемешивают 13 ч при 20 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из хлороформа. Получают соединения **3a,b**.

8,11,14-Триокса-22,24,25-триазатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоза-2,4,6,-15(20),16,18-гексаен-23-тион (3a). Выход 2.70 г (73%). Т. пл. 188–190 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3397, 3322 и 3195 (NH), 1059 (C=S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.88–4.16 (3H, 4H и 2H, соотв., три м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, NH-25); 5.28 (2H, д, $J = 11.6$, H-1,21); 6.90 (2H, т, $J = 7.6$, H-4,18); 6.94 (2H, д, $J = 8.0$, H-6,16); 7.25 (2H, д, $J = 7.6$, H-3,19); 7.31 (2H, т, $J = 8.0$, H-5,17); 7.94 (2H, уш. с, H-22,24). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 371 [M^+] (26), 338 (38) [$\text{M}-\text{SH}^+$], 326 (7), 311 (98), 297 (34), 296 (63), 251 (46), 192 (28), 148 (52), 146 (91), 122 (68), 122 (100), 121 (52), 119 (50), 107 (26), 91 (53), 78 (29), 77 (76), 76 (89). В режиме ионизации [$\text{M}+1$] $^+$ 372. Найдено, %: C 61.71; H 5.85; N 11.22. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 61.44; H 5.70; N 11.31. M 371.

Строение вещества **3a** однозначно установлено данными РСА в виде комплекса с одной молекулой хлороформа, что будет опубликовано отдельно.

23-Имино-8,11,14-триокса-22,24,25-триазатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоза-2,4,6,16,18-гексаен (3b). Выход 1.0 г (28%). Т. пл. 220–221 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3307, 3252 (NH), 3653, 1616 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, м, H-1,21,25); 3.25, 3.28, 4.10 и 4.21 (2H, 1H, 4H и 1H, соотв., все уш. сигн., $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.42 (1H, м); 6.81–7.46 (10H, м, H аром, H-22,24); 8.58 (1H, уш. сигн., =NH при C(23)). Масс-спектр, m/z : 355 [$\text{M}+1$] $^+$ (режим ионизации). Найдено, %: C 64.30; H 6.08; N 15.70. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 64.39; H 6.26; N 15.81. M 354.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Левов, В. М. Строкина, А. И. Комарова, Ле Туан Ань, А. Т. Солдатенков, *XГС*, 139 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 125 (2006)].
2. A. N. Levov, V. M. Strokina, Le Tuan An, A. I. Komarova, A. T. Soldatenkov, V. N. Krustalev, *Mendeleev Commun.*, 35 (2006).
3. А. Н. Левов, Ле Туан Ань, А. И. Комарова, В. М. Строкина, А. Т. Солдатенков, В. Н. Хрусталева, *ЖОрХ*, **44**, 457 (2008).
4. А. Н. Левов, А. И. Комарова, А. Т. Солдатенков, Г. В. Авраменко, С. А. Солдатова, В. Н. Хрусталева, *ЖОрХ*, **44**, 1688 (2008).

**Чыонг Хонг Хиеу, Ле Туан Ань, А. Н. Левов,
Е. В. Никитина, А. Т. Солдатенков***

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198, Россия
e-mail: asoldatenkov@mail.ru

Поступило 09.10.2009

Pages 1747-1748

- 1) There are two mass spectrometric entries on page 1748 for compound 3a which correspond to a 122 fragment and this can't be right
- 2) I have made a correction of the name of compound 3b on page 1748 so it is in line with that of compound 3a
- 3) For compound 3b on page 1748 there is a proton signal saying 5.42 (1H, m). Its assignment isn't given and I can't see any protons it could fit in the structure. What is it ?