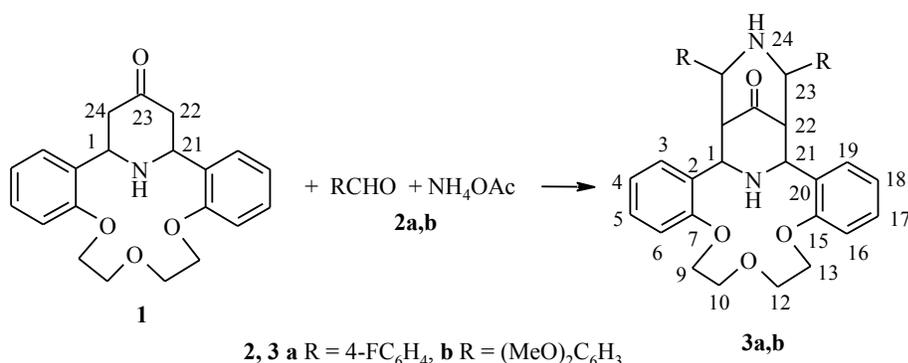


О СИНТЕЗЕ ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ БИС(БЕНЗО)БИСПИДИНОАЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРОВ

Ключевые слова: бис(бензо)биспидиноаза-14-краун-4-эфиры, конденсация с ароматическими альдегидами и аммиаком.

В работах [1–3] сообщалось о первых успешных синтезах дибензо-азакраун-эфиров, которые содержат встроенный в макроцикл γ -пипери-доновый фрагмент. Последнее обстоятельство позволяет рассмотреть возможность конструирования на их основе новой более сложной гетероциклической системы, которая включала бы в краун-эфирную часть макромолекулы биспидиновый фрагмент. С этой целью нами была изучена конденсация азакраунофана **1** [3] с ароматическими альдегидами **2a,b** и ацетатом аммония. В результате, после длительного выдерживания этой смеси в растворе спирта и уксусной кислоты (7 сут, 20 °С) кристаллизацией были выделены с выходами 15 и 11%, соответственно, соединения **3a,b**. Эти азакраун-эфиры принадлежат к новой группе лаурет-эфиров [4], в которых встроенный 3,7-диазацикло[3.3.1]нонановый фрагмент имеет дополнительные центры (вспомогательные при кооперации с краун-эфирной частью) для координации с катионами металлов. Кроме того, функционализация этого фрагмента может привести к получению производных этой новой гетероциклической системы с повышенным потенциалом био-активности, так как по предсказаниям интернет-программы PASS [5] соединения **3a,b** могут проявить кардиопротекторную (69–76%) и анти-неопластическую (62–68%) активность.



Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт – остаточные протоны дейтерированного растворителя, масс-спектры (ЭУ) – на масс-спектрометре Finnigan MAT Incos 50 (70 эВ). ИК спектры записаны на спектрометре IR-75 в таблетках KBr.

Азакраунофаны 3a,b. Раствор 2.0 г (5.7 ммоль) азакраунофана (**1**), (11.4 ммоль) альдегида **2a,b** и 0.87 г (11.4 ммоль) ацетата аммония в смеси 30 мл спирта и 2 мл уксусной кислоты выдерживают 7 дн при 20 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из этанола. Получают соединения **3a,b**.

23,25-Бис(4-фторфенил)-8,11,14-триокса-24,27-дизаапентацикло[19.5.1.1^{22,26}.0^{2,7}.0^{15,20}]октакоза-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-28-он (3a). Выход 0.48 г (15%). Т. пл. 251–252 °С, *R_f* 0.55 (силуфол, этиловый спирт). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3295 и 3312 (NH), 1719 (C=O), 1060 (C–F). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.63 (2H, H-22,26); 2.82 (2H, уш. с, NH); 3.41–3.93 (8H, м, OCH₂CH₂OCH₂CH₂O); 3.98–4.32 (4H, м, H-1,21,23,25); 6.22, 6.44, 6.75 и 7.01 (2H каждый, ABCD-система, ³*J* = 7.47, ³*J* = 7.50, ³*J* = 8.12 и ⁴*J* = 0.82, H-6,16, H-5,17, H-3,19 и H-4,18 соответственно); 7.11 и 7.63 (2H каждый, AA'BB'-система, ³*J* = 8.49, C₆H₄F-4). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 582 [M]⁺ (20), 566 (7), 459 (15), 352 (40), 297 (30), 230 (13), 183 (14), 162 (14), 149 (50), 121 (100), 107 (51), 91 (78), 77 (59). Найдено, %: C 72.03; H 5.67; N 4.70. C₃₅H₃₂FN₂O₄. Вычислено, %: C 72.15; H 5.54; N 4.81.

23,25-Бис(3,4-диметоксифенил)-8,11,14-триокса-24,27-дизаапентацикло-[19.5.1.1^{22,26}.0^{2,7}.0^{15,20}]октакоза-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-28-он (3b). Выход 0.41 г (11%). Т. пл. 230–232 °С. *R_f* 0.36 (силуфол, этилацетат). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3314 и 3304 (NH), 1719 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.87 (2H, м, H-22, 26); 3.10 (2H, ш. с, NH); 3.69 и 3.73 (6H каждый, оба с OCH₃); 3.63–3.91 (8H, м, OCH₂CH₂OCH₂CH₂O); 3.98–4.34 (4H, м, H-1,21,23,25); 6.23, 6.43, 6.73 и 6.99 (2H каждый, ABCD-система, ³*J* = 7.25, ³*J* = 7.36, ³*J* = 8.10 и ⁴*J* = 0.73, H-6,16, H-5,17, H-3,19 и H-4,18 соответственно); 6.89 и 7.11 (2H каждый, 2д, ³*J* = 8.20, C₆H₃O₂); 7.09 (2H, с, C₆H₃O₂). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 666 [M]⁺ (1), 665 (1), 650 (1), 501 (20), 310 (42), 394 (12), 352 (100), 315 (57), 297 (33), 191 (40), 164 (61), 151 (31), 131 (44), 121 (27), 105 (28), 91 (48), 77 (48). Найдено, %: C 70.31; H 6.49; N 4.03;

C₃₉H₄₂N₂O₈. Вычислено, %: С 70.25; Н 6.35; N 4.20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Левов, В. М. Строкина, А. И. Комарова, Ле Туан Ань, А. Т. Солдатенков, *ХГС*, 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. Хрусталеv, *ЖОрХ*, **43**, 457 (2007).
4. A. V. Bordunov, P. C. Hellier, J. S. Bradshaw, N. K. Dally, X. Kou, X. X. Zang, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **60**, 6097 (1995).
5. <http://195.178.207.233/PASS>

**А. И. Комарова, А. Н. Левов^а, А. Т. Солдатенков^а,
С. А. Солдатова^а**

*Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева, Москва 125047
e-mail: alexkom18@yandex.ru*

Поступило 18.03.2008

^а*Российский университет дружбы народов,*

Москва 117198
e-mail: asoldatenkov@mail.ru

ХГС. – 2008. – № 5. – С. 784