



6H, CH₃). Спектр ¹³C ЯМР, δ, м.д.: 206.75 (3'-C), 192.18 (1'-C), 168.92 (5-C), 141.04–128.31 (Ar), 126.92 (4-C), 95.49 (2-C), 56.21(3-C), 49.53(6'-C), 43.86 (4'-C), 38.32 (5'-C), 27.88, 27.71(5'-CH₃).

Список литературы

1. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Пчелинцева Н. В. Нуклеофильные реакции 2,4-дихлор-2-пентен-1,5-диононов // Журн. орг. химии. 1990. Т. 26, вып. 9. С. 1904–1908.
2. Пчелинцева Н. В., Степанова Е. В., Николаева Е. А., Харченко В. Г. Взаимодействие 1,3,5-триарил-2-пентен-1,5-диононов с бромом // Журн. орг. химии. 1997. Т. 33, вып. 2. С. 295–298.
3. Пчелинцева Н. В. 2-Пентен-1,5-диононы в синтезе галогензамещенных аналогов и O,S-гетероциклических соединений // Федотова О. В., Харченко В. Г. Биологически активные O,S,Se-содержащие гетероорганические соединения (база данных) : в 2 т. Саратов : Изд-во «Научная книга», 2004. Т. 2. С. 40–41, 61–63, 75, 91–92, 116–118, 138–141.
4. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Куликова Л. К., Литвинов О. В. Синтез и биологическая активность хлорзамещенных 1,5-дикетононов и продуктов их гетероциклизации // Хим.-фарм. журн. 1987. № 7. С. 824–826.
5. Пчелинцева Н. В., Колеватова Я. Г., Панин Г. И., Меньшова М. А. Синтез и исследование 2-бензоил-3-(4-N,N-диметиламинофенил)-5-фенил-4-хлорфурана в качестве регулятора роста растений // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения : сб. науч. статей. Вып. 9. Саратов : Изд-во «Научная книга», 2006. С. 166–168.
6. Лиелбриедис И. Э., Гудриниеус Э. Ю. Гетероциклические соединения на базе дикетононов // Изв. АН Латв. ССР. Серия Химия. 1968. № 2. С. 192–195.
7. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Пчелинцева Н. В. Синтез 2,4-дихлор-2-пентен-1,5-диононов // Журн. орг. химии. 1990. Т. 26, вып. 9. С. 1854–1856.
8. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Литвинов О. В., Юдович Л. М., Промоненков В. К. О реакциях 1,5-дикетононов с галогенами // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20, вып. 6. С. 1208–1212.
9. Маркова Л. И., Казаринова Т. Д., Коробочкина Н. Г., Харченко В. Г. Трикетоны ряда 2-(3-оксопропил)-циклогександиона-1,3 в реакциях хлорирования // Журн. орг. химии. 1995. Т. 31, вып. 6. С. 887–890.

УДК 547.8'547.44'547.335.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С АЗОМЕТИНАМИ И БЕНЗАЛЬДОКСИМОМ

И. Е. Камнева, А. А. Веревошкин, А. Ю. Егорова

Саратовский государственный университет
E-mail: kwirina1982@mail.ru

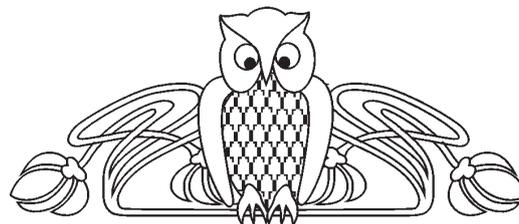
Разработаны условия и впервые осуществлены реакции 3Н-фуран-2-онов с бензальдоксимом и азометинами, имеющими ароматические и гетероароматические фрагменты, позволяющие переходить к азотсодержащим системам. Строение впервые полученных соединений доказано с привлечением данных ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии.

Ключевые слова: 3Н-фуран-2-оны, азометины, бензальдоксим, гетероциклизация.

Interaction of 3H-furan-2-ones with Azomethine and Benzaldoxime

I. E. Kamneva, A. A. Verevochkin, A. Yu. Yegorova

The conditions for the first time carried out the reaction of 3H-furan-2-ones with benzaldoxime and azomethine having aromatic and heteroaromatic moieties allows passage to a nitrogen-containing systems. The structure of the obtained compounds was proved for the first time with the involvement of IR and ¹H NMR spectroscopy.

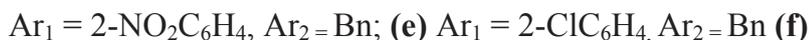
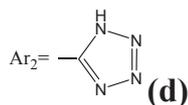
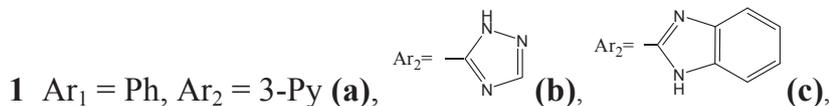
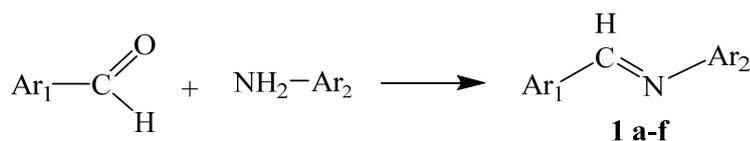


Key words: 3H-furan-2-ones, azomethine benzaldoxime, heterocyclisation.

Азометины широко применяются в синтезе различных классов органических соединений, особенно азотсодержащих гетероциклов, проявляющих высокую биологическую активность.

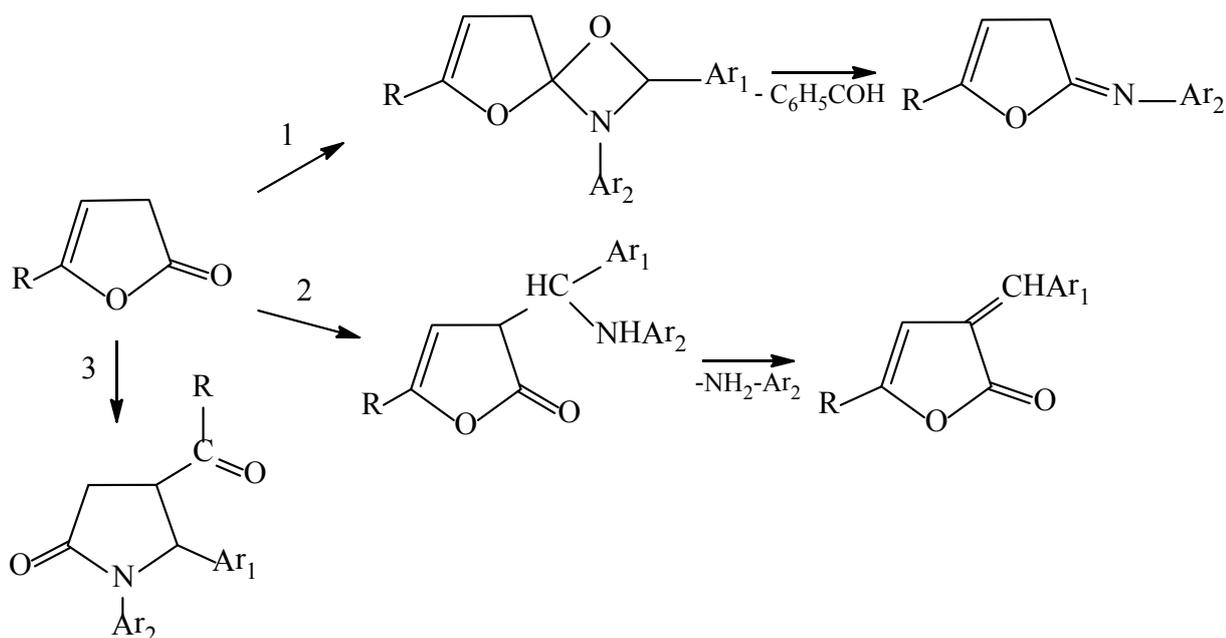
Принимая во внимание многоцентровость исследуемых нами 3Н-фуран-2-онов, наличие карбонильного фрагмента, двойной связи, активной метиленовой группы, подвижность атомов водородов которой определяется влиянием С=О группы, интересным было ввести их в реакцию с азометинами.

Азометины были получены по известной методике при перемешивании ароматических и гетероциклических аминов с альдегидами.



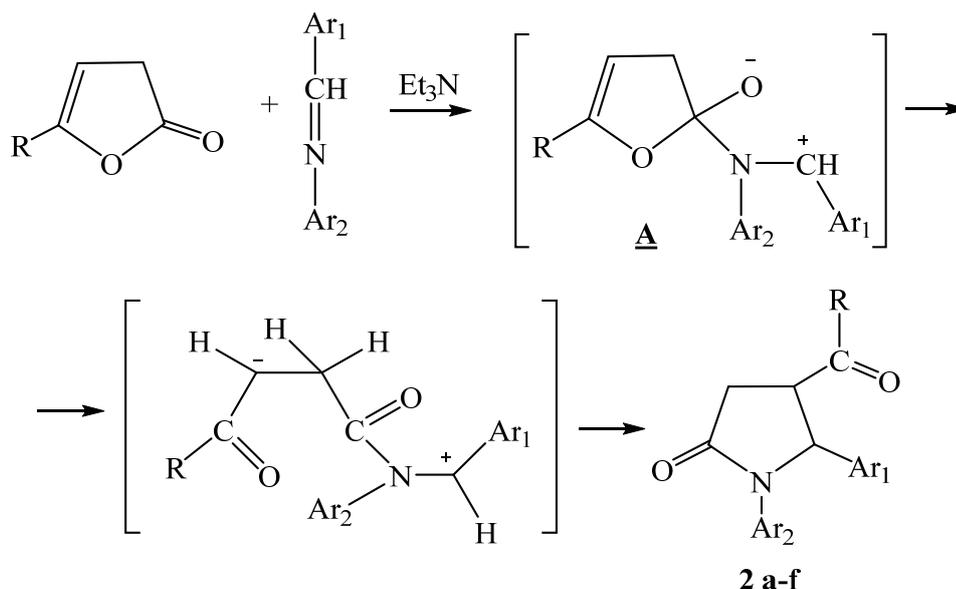
При взаимодействии 5-Ar-3H-фуран-2-онов с азометинами можно было ожидать разнообразных превращений: атака по карбонильной группе с образованием неустойчивого четырехчленного цикла, с раскрытием фуранонового

цикла, конденсации альдольного типа за счет подвижных атомов водорода метиленовой группы с последующим отщеплением амина и образованием арилметиленовых производных фуран-2-онов.

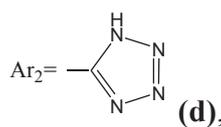
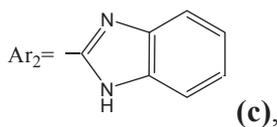
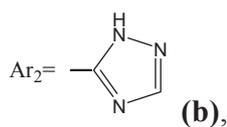


Взаимодействие 3H-фуран-2-онов с азометинами проводилось при кипячении в триэтилаmine в течение 5 часов, контроль реакции осуществлялся методом ТСХ. Полученные продукты реакции на основании данных элементного анализа, ИК- и ЯМР¹H-спектроскопии охарактеризованы нами как 4-ароил-1,5-диарилпирролидин-2-оны (путь 3). Путь 1 и 2 в данных условиях не реализуется.

Вероятно, первоначально происходит атака наиболее нуклеофильного центра, атома азота азометина, направленная на электрондефицитный атом C₂ фуранонового цикла, что приводит к образованию интермедиата A, стабилизация которого возможна за счет раскрытия гетерокольца по связи C₅-O с последующей гетероциклизацией в пирролидин-2-он.



2 R = Ph, Ar₁ = Ph, Ar₂ = 2-Py (a),



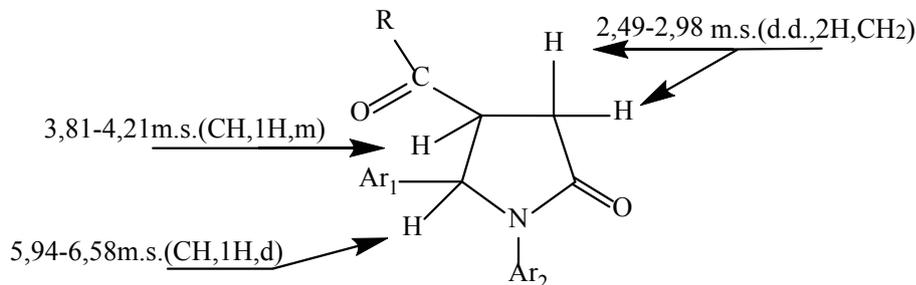
R = Ph, Ar₁ = 2-NO₂C₆H₄, Ar₂ = Bn (e)

R = Ph, Ar₁ = 2-ClC₆H₄, Ar₂ = Bn (f)

В ИК-спектрах полученных соединений отмечены полосы поглощения двух карбонильных групп 1721–1669 см⁻¹, вторичной аминогруппы NH 3414–3059 см⁻¹, ароматических колец 1600–1596 см⁻¹.

В спектре ЯМР¹H отмечен двойной дублет метиленовых протонов при 2,49–2,98 м.д.

(CH₂, 2H, д.д.), мультиплет метиновых протонов при 3,81–4,21 м.д. (CH, 1H, м) и дуплет метиновых протонов при 5,94–6,58 м.д. (CH, 1H, д), протона NH-группы при 9,14–10,49 м.д. (NH, 1H, с), мультиплет протонов ароматических колец при 6,91–8,04 м.д. (Ar, м).



Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что 3Н-фуран-2-оны реагируют с азометинами в условиях основного катализа по атому углерода карбо-

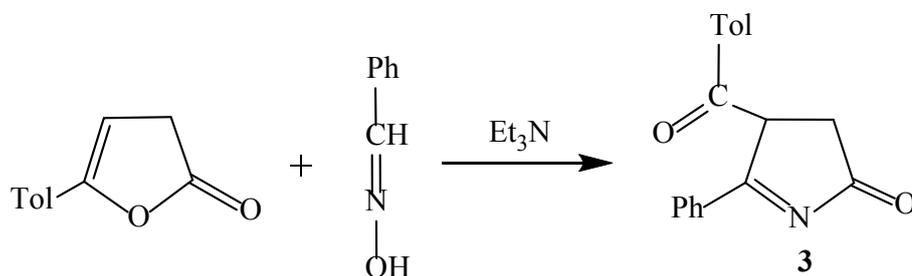
нильной группы с образованием новых гетероциклических структур – пирролидин-2-онов.

В продолжение исследований было проведено взаимодействие 5-арил-3Н-фуран-2-



онов с бензальдегидоксимом при кипячении в триэтиламин в течение 10 часов. Полученный продукт реакции по данным ИК- и

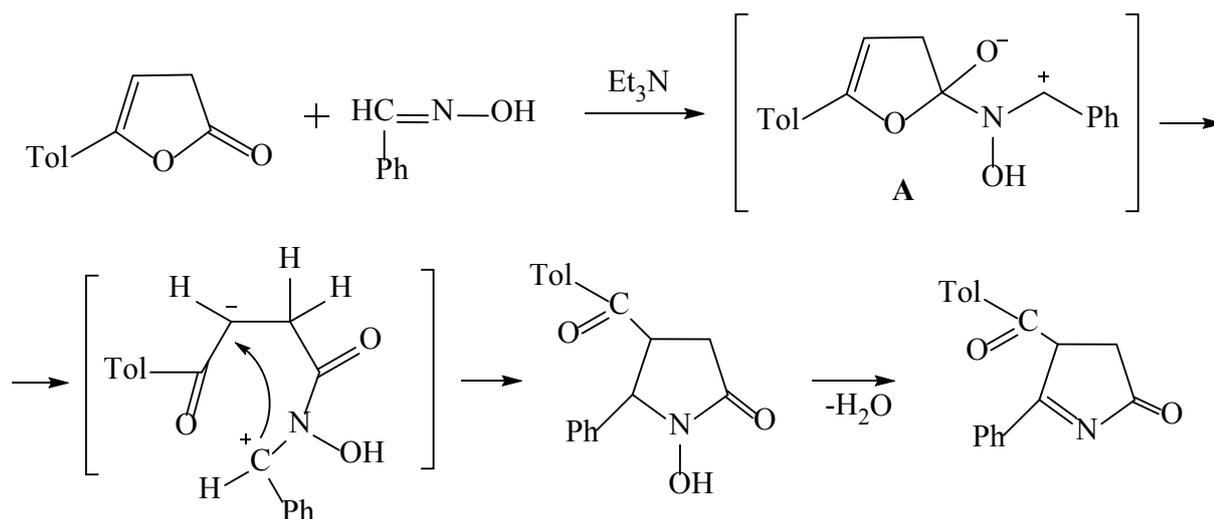
ЯМР¹H-спектроскопии охарактеризован нами как 4-(4-метилбензоил)-5-фенил-3,4-дигидропиррол-2-он.



В спектре ЯМР¹H соединения **3** отмечены сигналы: дуплет метиновых протонов при 2,74–2,77 м.д. (CH, 1H, c), двойной дуплет метиленовых протонов при 3,32–3,41 м.д. (CH₂, 2H, д.д.), синглет метильных протонов 2,40 м.д.

(CH₃, 3H, c), мультиплет протонов ароматических колец при 7,01–7,92 м.д. (Ar, 9H, м).

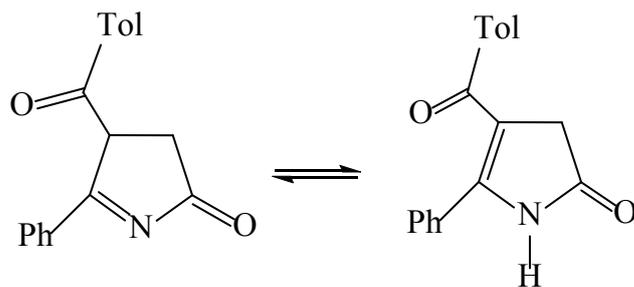
Полученные результаты позволяют предположить следующую схему образования продуктов:



В используемых условиях наиболее нуклеофильным является атом азота оксима, который и атакует атом углерода карбонильной группы лактонного цикла, раскрывая его с первоначальным образованием интермедиата **A**. Циклизация последнего дает малоустойчи-

вый N-гидроксипирролидон, дегидратация которого приводит к замещенному пирролидону.

Перемещение протона по системе C-N связи делает возможным существование соединения **3** в виде двух таутомерных форм.





Отсутствие сигнала протона при атоме азота, а также колебания сигналов протонов при 2 sp³-гибридизованных атомах углерода позволяют сделать вывод о существовании соединения **3** в растворе CDCl₃ в иминной таутомерной форме.

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H записан на приборе Bruker MSL-400 (рабочая частота 400 МГц, растворитель дейтерохлороформ), химические сдвиги приведены в шкале δ, внутренний стандарт ТМС.

5-Арил-3Н-фуран-2-оны получены по известной методике [1].

N-бензилиденпиридин-2-амин (**1a**)

В плоскодонную колбу объемом 50 мл помещают 0.5 г (0,005 моль) 2-пиридинкарбальдегида, 0.6 (0,005 моль) бензальдегида. Реакция проходит при постоянном перемешивании в течение получаса при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на фильтре Шотта.

Выход 0.55 г (61 %). T_{пл} = 108–110 °С.

N-бензилиден-2Н-1,2,4-триазол-3-амин (**1b**)

Получен по методике, указанной выше, исходя из 0.5 г (0.006 моль) 3-аминотриазола, 0.6 мл (0.006 моль) бензальдегида.

Выход 0.68 г (67%). T_{пл} = 112–114 °С.

N-бензилиден-1Н-бензо[d]имидазол-2-амин (**1c**)

Получен по методике, указанной выше, исходя из 0.5 г (0.004 моль) 2-аминоимидазола, 0.4 мл (0.004 моль) бензальдегида.

Выход 0,56 г (68%). T_{пл} = 110–112 °С.

6 N-бензилиден-1Н-тетразол-5-амин (**1d**)

Получен по методике, указанной выше, исходя из 0.5 г (0.006 моль) 5-аминотриазола, 0.6 мл (0.006 моль) бензальдегида.

Выход 0.65 г (64 %). T_{пл} = 105–107 °С.

4-бензоил-5-фенил-1-(пиридин-2-ил)пирролидин-2-он (**2a**)

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0.5 г (0,003 моль) 5-фенил-3Н-фуран-2-она, 0.46 г (0,003 моль) N-бензилиденпиридин-2-амина. Реакция проходит при кипячении в триэтиламин в течение 5 часов. Полученную смесь нейтрализуют раствором соляной кислоты до рН = 7. Выпавшие кристаллы отфильтровыва-

ют, сушат, перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход 0,66г (68%). T_{пл} = 133–135 °С.

Вычислено, %: С 77,17; Н 5,30; N 8,18.

Найдено, %: С 77,47; Н 4,95; N 7,85.

C₂₀H₁₈N₂O₂.

ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1685,1763(C=O), 1584 (Ar).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,92-3,96 (д+д), 4,15-4,19 (СН,м), 5,91–5,95(д), 7,22–8,34 (Ar,13H,м).

4-бензоил-5-фенил-1-(2Н-1,2,4-триазол-3-ил)пирролидин-2-он (**2в**)

Получен по методике, указанной выше.

Выход 0,51г (58 %). T_{пл} = 125–127 °С.

Вычислено, %: С 68,68; Н 4,82; N 16,87.

Найдено, %: С 69,01; Н 4,73; N 16,47.

C₁₉H₁₆N₄O₂.

ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1683,1767(C=O), 3244 (NH), 1596 (Ar).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,89–3,90 (д+д), 4,17-4,21 (СН,м), 5,94–5,98(д), 9,72 (NH), 7,22–8,01 (Ar,10H,м).

1-(1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)-4-бензоил-5-фенилпирролидин-2-он (**2с**)

Получен по методике, указанной выше.

Выход 0,43г (61%). T_{пл} = 149–151 °С.

Вычислено, %: С 75,55; Н 5,83; N 10,57.

Найдено, %: С 75,09; Н 5,44; N 10,32.

C₂₅H₂₃N₃O₂.

ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1684,1759(C=O), 3217(NH), 1598(Ar).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,54–3,72 (д+д), 4,20-4,24 (СН,м), 5,91–5,96(д), 9,89 (NH), 7,29–8,34 (Ar,14H,м).

4-бензоил-5-фенил-1-(1Н-тетразол-5-ил)пирролидин-2-он (**2d**)

Получен по методике, указанной выше.

Выход 0,64г (66%). T_{пл} = 128–130 °С.

Вычислено, %: С 64,87; Н 4,50; N 21,02.

Найдено, %: С 64,73; Н 4,71; N 20,82.

C₁₉H₁₅N₅O₂.

ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1687, 1765(C=O), 3223(NH), 1585–1596(Ar).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,44–3,49 (д+д), 4,23-4,27 (СН,м), 5,85–5,89(д), 9,95 (NH), 7,18–8,21 (Ar,10H,м).

4-бензоил-1-бензил-5-(2-нитрофенил)пирролидин-2-он (**2е**)

Получен по методике, указанной выше.

Выход 0,65г (62 %). T_{пл} = 114–116 °С.

Вычислено, %: С 71,99; Н 5,03; N 7,00.

Найдено, %: С 72,24; Н 5,18; N 6,78.

C₂₄H₂₀N₂O₄.



ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1685, 1763(C=O), 1587–1595(Ar).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,39–3,43 (д+д), 2,98 (CH_2 , с), 4,21–4,24 (CH , м), 5,81–5,84 (д), 7,16–8,09 (Ar, 14H, м).

4-бензоил -1-бензил-5-(2-хлорфенил) пирролидин-2-он (2f)

Получен по методике, указанной выше.

Выход 0,62 г (70%). $T_{\text{пл}} = 162–164^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: С 73,94; Н 5,14; N 3,59; Cl 9,11.

Найдено, %: С 73,82; Н 5,43; N 3,11; Cl 9,42 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NClO}_2$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1684, 1766 (C=O), 1596(Ar).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,75–2,76 (д+д); 2,97 (CH_2 , с), 3,81–3,86 (CH , м), 6,56–6,58 (CH , 1H), 6,91–8,04 (Ar, 11H, м).

4-(4-метилбензоил)-5-фенил-3,4-дигидропиррол-2-она (3)

Получен по методике, указанной выше.

Выход 0,40 г (51%). $T_{\text{пл}} = 127–129^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: С 77,98; Н 5,62; N 5,05.

Найдено, %: С 78,32; Н 6,00; N 5,41.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1684, 1754 (C=O), 1596 (Ar).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,74–2,77 (CH, 1H, с), 3,32–3,41 (CH_2 , 2H, д.д.), 2,40 (CH_3 , 3H, с), 7,01–7,92 (Ar, 9H, м).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00318).

Список литературы

1. Седавкина В. А., Морозова Н. А., Егорова А. Ю., Остроумов И. Г. Синтез и реакции 5-алкил-3Н-тиолен-2-онов и 5-алкил-3Н-фуран-2-онов по метиленовой группе гетероцикла // ХГС. 1987. № 4. С. 451–454.

УДК 547.796.1+547.791.9

СИНТЕЗ ЧАСТИЧНО НАСЫЩЕННЫХ ТЕТРАЗОЛОЦИКЛАНПИРИМИДИНОВ ОКИСЛЕНИЕМ ИХ ИЗОЛОГОВ

А. А. Матикенова, О. В. Лукашова, А. П. Кривенько

Саратовский государственный университет
E-mail: asel.matikenova@yandex.ru

При окислении тетразолдигидропиримидинов, аннелированных карбоциклами $\text{C}_6\text{--C}_8$, хромовым ангидридом в растворе уксусной кислоты при 80°C образуются исключительно продукты ароматизации пиримидинового фрагмента – тетразолцикланпиримидины. Приведена вероятная схема реакций.

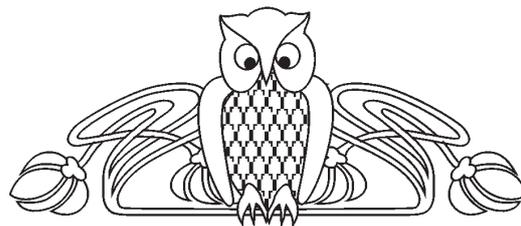
Ключевые слова: тетразолцикланпиримидины, окисление, конформации, окислители.

Synthesis of Partially Saturated Tetrazolocyclopyrimidines their Oxidation Izologues

A. A. Matikenova, O. V. Lukashova, A. P. Kriven'ko

In the oxidation tetrazolodihydropyrimidines, annulated carbocycles $\text{C}_6\text{--C}_8$, chromic anhydride in acetic acid solution at 80°C formed exclusively flavoring products pyrimidine moiety – tetrazolocyclopyrimidines. Shows the probable reaction scheme.

Key words: tetrazolocyclopyrimidines, oxidation, conformation, oxidizers.



Соединения, сочетающие в своей структуре тетразолный и пиримидиновый фрагменты, обладают широким спектром биологической активности [1–5]. В последние годы внимание исследователей привлекают азолоцикланпиримидины различной степени насыщенности в связи с возможностью изучения влияния размера алицикла, степени насыщенности, конформационных особенностей на их реакцию способность, фармакологическую активность и проявление иных практически полезных свойств.

Недавно нами сообщалось о превращениях тетразолдигидропиримидинов, аннелированных карбоциклами $\text{C}_6\text{--C}_8$ под действием различных окислителей (элементарная сера 170°C ; NaNO_2 в CH_3COOH) [6]. При этом были получены продукты дегидрирования пиримидинового, циклогексанового колец. Однако применение в