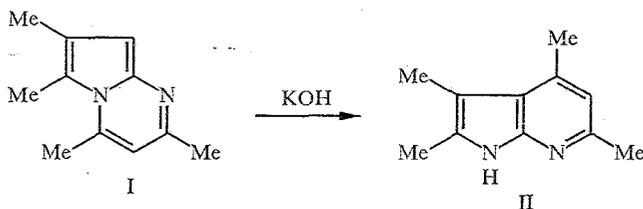


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ ПРИМЕР ЕНАМИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
ПИРИМИДИНОВ

В 70-х годах А. Н. Костом и Р. С. Сагитуллинским была открыта енаминная перегруппировка пириимидинов в пиридины и показано, что при соблюдении ряда структурных требований и подборе нуклеофильных агентов йодметилаты некоторых 2-алкилпириимидинов, а также замещенные пириимидо[1,2-*a*]индолы и пиазоло[1,5-*a*]пириимидины перегруппировываются соответственно в 2-метиламинопириимидины [1, 2], α -карболины [3] и пиазолы [3,4-*b*]пиридины [4].

Настоящее сообщение посвящено перегруппировке еще одной конденсированной системы — пиароло[1,2-*a*]пириимидина в пиароло[2,3-*b*]пиридин. Показано, что 2,4,6,7-тетраметилпиароло[1,2-*a*]пириимидин в жестких условиях — при нагревании в запаянной ампуле в течение 25 ч при температуре 160...175 °С в 20% водно-спиртовом (1 : 1) растворе едкого кали изомеризуется с выходом 56% в 2,3,4,6-тетраметилпиароло[2,3-*b*]пиридин (II).



Соединение II ($C_{11}H_{14}N_2$), желтые кристаллы, $T_{пл}$ 120...121 °С (из водного спирта); R_f 0,41 (бензол—ацетон, 3 : 1). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 2,25 (6H, с, 2- CH_3 и 3- CH_3), 2,35 (3H, д, $J = 1,2$ Гц, 6- CH_3), 2,48 (3H, с, 4- CH_3), 6,45 м. д. (1H, м, 5-H).

Спектры ПМР исходного соединения I и продукта рециклизации II существенно различаются лишь в области слабого поля, в частности, если в спектре вещества I, снятом в CD_3OD , наряду с сигналами двух пар метильных групп (2,17; 2, 3 м. д. и 2,55; 2,65 м. д.) имеется два синглета протонов 3-H (6,17 м. д.) и 8-H (6,08 м. д.), то в спектре соединения II в слабом поле наблюдается лишь сигнал пиридинового протона.

Следует отметить, что в спиртовом растворе этилата натрия перегруппировка не наблюдалась, тогда как в водном растворе бисульфита этиламмония продукт рециклизации был зафиксирован, хотя и с низким выходом (16%). Это подтверждает ранее отмеченную для такого рода превращений роль воды в раскрытии пириимидинового ядра [4]. В то же время в спектре ПМР соединения I, снятом в CD_3OD , при добавлении CD_3ONa мы наблюдали уменьшение сигналов протонов метильных групп пириимидинового ядра, что, по-видимому, связано с основным дейтерообменом, протекающим через депротонирование благодаря прямой атаке нуклеофила по метильным группам. Этот процесс является конкурентным отмеченной перегруппировке.

Исследование, описанное в данной публикации, стало возможным благодаря финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № MVT000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кост А. Н., Сагитуллин Р. С., Данагулян Г. Г. // ХГС. — 1978. — № 10. — С. 1400.
2. Sagitullin R. S., Kost A. N., Danagulyan G. G. // Tetrah. Lett. — 1978. — N 43. — P. 4135.
3. Сагитуллин Р. С., Мельников Т. В., Кост А. Н. // ХГС. — 1974. — № 10. — С. 1436.
4. Кост А. Н., Сагитуллин Р. С., Данагулян Г. Г. // ХГС. — 1977. — № 4. — С. 558.

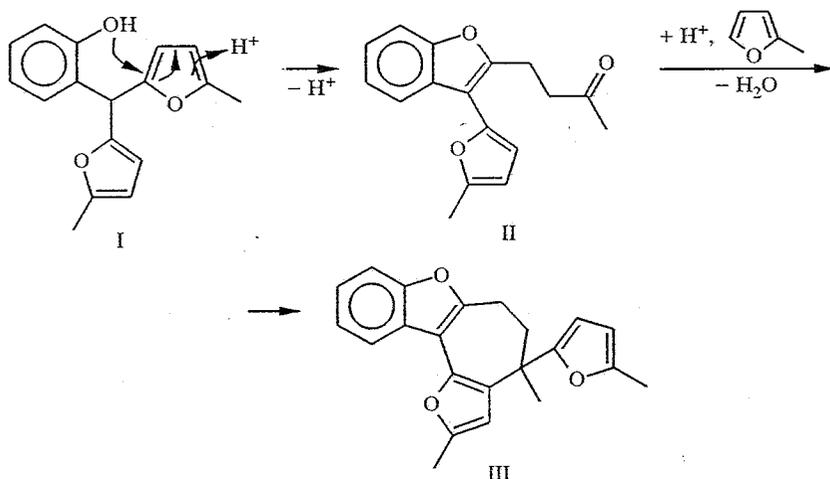
Г. Г. Данагулян, А. П. Бояхчян, А. А. Сафарян

Ереванский институт народного хозяйства,
Ереван 375025

Поступило в редакцию 29.11.95

НОВЫЙ ПУТЬ К 3-ФУРИЛИНДОЛАМ

Ранее нами было установлено [1], что конденсация салициловых альдегидов с 2-метилфураном зачастую не останавливается на стадии образования 2-гидроксиарилбис(5-метилфуран-2-ил)метанов (I), как об этом сообщалось в работе [2], а сопровождается последующей рециклизацией в бензофурановые производные II и III.



Предполагая расширить область применения этой реакции, мы предприняли попытку синтеза производных 3-фурилиндола. Оказалось, что при восстановлении 2-нитрофенилбис(5-метилфуран-2-ил)метана (IV) хлористым оловом в присутствии соляной кислоты в эфире с выходом 53% образуется кетон VI.

Поскольку ожидаемый 2-аминофенилбис(5-метилфуран-2-ил)метан не был обнаружен в реакционной смеси, наиболее вероятным интермедиатом в окислительном раскрытии фуранового цикла, по нашему мнению, можно считать гидроксилламин V. Ключевой стадией реакции является внутримолекулярная атака электрофильного азота по положению 2 фуранового кольца. Таким образом, механизм образования индольной структуры отличается от механизма превращения I в бензофурановые производные II.