

3-Бензоил-2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин-2-ол (II). Смесь 1,19 г (5 ммоль) соединения I и 2 мл уксусной кислоты подогревают до гомогенизации, добавляют раствор 0,1 мл концентрированной соляной кислоты в 1 мл воды, кипятят до начала кристаллизации продукта, а затем выдерживают 45 мин при 95...100 °С. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водным пропанолом-2, 1 : 1. Выход 1,21 г (94%). $T_{пл}$ 171...174 °С (из уксусной кислоты). Спектр ПМР (300 МГц, ДМСО- D_6): 5,65 (1H, д, СНС=О, $J=6,9$ Гц); 5,79 (1H, с, ОН); 6,82...6,98 (4H, м, C_6H_4); 7,53...8,02 (6H, м, $C_6H_5 + ОСНО$). ИК спектр: 1680 (C=O), 3420 cm^{-1} (O—H). Найдено, %: С 70,21; Н 4,63. $C_{15}H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 70,30; Н 4,72.

2-Бензоил-1,4-бензодиоксин (III). Смесь 2,08 г (8,1 ммоль) соединения II, 6 мл уксусного ангидрида и 1 капли концентрированной серной кислоты перемешивают 15 мин. Добавляют 0,82 г (8,4 ммоль) ацетата калия и кипятят при перемешивании 2 мин. После остывания добавляют при перемешивании и охлаждении проточной водой смесь 6 мл воды и 6 мл 25% водного аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают водой и водным пропанолом-2, 1 : 1. Выход 1,93 г (100%). $T_{пл}$ 80...81 °С (из пропанол-2). Спектр ПМР (300 МГц, ацетон- D_6): 6,83...7,05 (4H, м, C_6H_4); 7,02 (1H, с, ОН); 7,50...7,81 (5H, м, C_6H_5). ИК спектр: 1620 (C=C), 1640 cm^{-1} (C=O). Найдено, %: С 75,55; Н 4,29. $C_{15}H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 75,62; Н 4,23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubert-Habart M., Takagi K., Cheutin A., Royer R. // Bull. Soc. chim. Fr. — 1966. — N 5. — P. 1587.
2. Van der Plas H. C. // Ring Transformation of Heterocycles. — L.; N. Y.: Acad. Press, 1973. — Vol. 1, 2.
3. Дзвинчук И. Б., Лозинский М. О. // ЖОРХ. — 1989. — Т. 25, N 6. — С. 1269.

И. Б. Дзвинчук

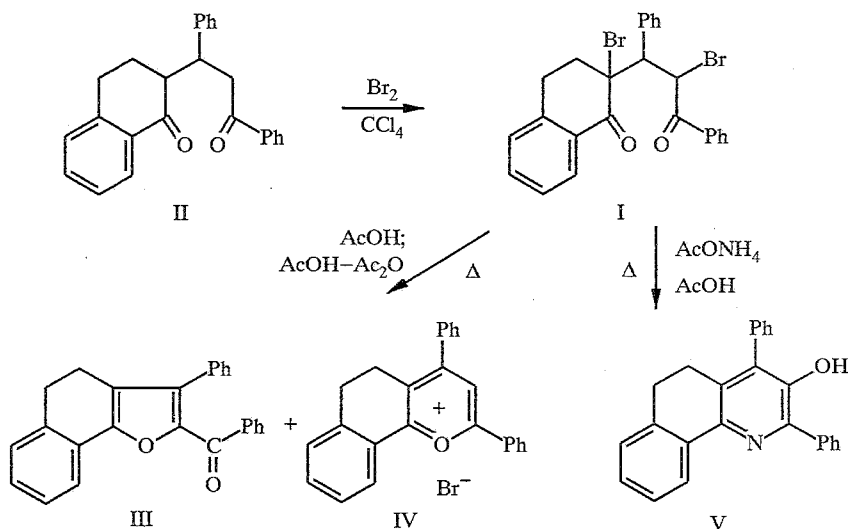
Институт органической химии НАН Украины,
Киев 253660
e-mail: iochkiev@sovam.com

Поступило в редакцию 25.10.99

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ α,α' -ДИБРОМ-1,5-ДИКЕТОНОВ

1,5-Диарил- и 1,3,5-триарил-2,4-дихлорпентан-1,5-дионы при действии аммиака в протонных (уксусная кислота) или апротонных (эфир, диоксан) растворителях образуют 3-хлорпиридины и 2-ароилпирролы [1, 2]. Их неопределенные аналоги (1,3,5-триарил-2,4-дихлор-2-пентен-1,5-дионы) в условиях реакции Чичибабина дают 3,5-дихлорпиридины, при нагревании в уксусной кислоте — 2-ароил-3,5-диарил-4-хлорфураны [3].

Изучение поведения в аналогичных условиях α,α' -дибром-1,5-дикетонов на примере 2-2-бром (3'-оксо-1',3'-дифенил-2'-бромпропан-1'-ил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-она (I), получаемого при бромировании семициклического 1,5-дикетона (II) в тетрахлорметане, показал, что при кипячении в уксусной кислоте 1,5-дикетона I имеют место два конкурирующих процесса, связанных с превращением последнего первоначально, вероятно, в неопределенный монобромдикетон с последующей его гетероциклизацией в 2-бензоил-3-фенил-4,5-дигидронафто[1,2-*b*]фуран (III) и циклизацией субстрата I в бромид гидронафтопирилия IV. Выход бензоилфурана III может быть увеличен с 21 до 39% при использовании смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой (3 : 1).



В условиях реакции Чичибабина дибромкетон I в отличие от нециклических дихлор-1,5-диоксосоединений [1, 2] благодаря наличию подвижных атомов брома превращается в не известный ранее 3-гидрокси-2,4-дифенил-5,6-дигидробензо[*h*]хинолин (V).

2-Бром-2-(3'-оксо-1',3'-дифенил-2'-бромпропан-1'-ил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-он (I). К раствору 3 г (8,5 ммоль) diketона II в 40 мл CCl_4 добавляют по каплям при перемешивании 4,1 г (25,6 ммоль) брома. Выпавшие кристаллы промывают этанолом, ацетоном. Выход соединения I 3,2 г (74%). $T_{пл}$ 149...151 °C (разл., ацетон). ИК спектр: 1688, 1668 (C=O). Найдено, %: C 57,18; H 3,87; Br 31,70. $C_{25}H_{20}Br_2O_2$. Вычислено, %: C 57,62; H 3,94; Br 31,20.

2-Бензоил-3-фенил-4,5-дигидронафто[1,2-*b*]фуран (III) и бромид 2,4-дифенил-5,6-дигидронафто[1,2-*b*]пирилия (IV). Кипятят 3 ч в 50 мл уксусной кислоты 1,5 г (2,9 ммоль) дибромдикетона I. Реакционную смесь выливают в 200 мл эфира, через 48 ч отделяют кристаллы соли IV. Выход 0,9 г (74%). $T_{пл}$ 267...269 °C (этанол) [4]. Фильтрат нейтрализуют насыщенным раствором соды до pH 7. Эфирный слой отделяют, сушат $MgSO_4$, растворитель упаривают. Выход дигидронафтофурана III 0,21 г (21%). $T_{пл}$ 143...144 °C (пропанол-2). ИК спектр: 1630 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2,78...3,03 (4H, м, CH_2-CH_2); 7,24...8,40 (14H, м, Ar). Найдено, %: C 85,25; H 5,16. $C_{25}H_{18}O_2$. Вычислено, %: C 85,69; H 5,18.

Аналогично при нагревании diketона I в 40 мл смеси уксусный ангидрид — уксусная кислота (3 : 1 по объему) получают 0,4 г (39%) бензоилфурана III и 0,05 г (4%) бромида IV.

3-Гидрокси-2,4-дифенил-5,6-дигидробензо[*h*]хинолин (V). Кипятят 10 ч 1,5 г (2,9 ммоль) дибромдикетона I, 0,89 г (1,2 ммоль) ацетата аммония и 40 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь экстрагируют эфиром (2 × 40 мл). Эфирный слой промывают водой, сушат $MgSO_4$, растворитель упаривают. Образовавшееся масло очищают от смолистых веществ методом колоночной хроматографии (силикагель, $l = 10$ см, $d = 2$ см, элюент гексан—эфир). Выход гидроксигидробензохинолина V 0,32 г (31%). $T_{пл}$ 148...150 °C (пропанол-2). ИК спектр: 3532 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2,74...2,90 (4H, м, CH_2-CH_2); 5,12 (1H, с, OH); 7,19...8,32 (14H, м, Ar). Найдено, %: C 85,53; H 5,55; N 4,11. $C_{25}H_{19}NO$. Вычислено, %: C 85,93; H 5,48; N 4,01.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Соросовские доценты» (грант 1999 г.) и МНТП «Общая и техническая химия» МОПО РФ (проект № 01.0106.Ф).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Литвинов О. В. // ХГС. — 1985. — № 3. — С. 352.
2. Литвинов О. В., Чалая С. Н., Харченко В. Г. // ХГС. — 1991. — № 8. — С. 1095.
3. Пчелинцева Н. В., Чалая С. Н., Харченко В. Г. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26, № 9. — С. 1904.
4. Katritzky R., Al-Omran F., Patel R. S., Thind S. S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1980. — N 9. — P. 1890.

Д. А. Цимбаленко, М. И. Скуратова,
О. В. Федотова, В. Г. Харченко

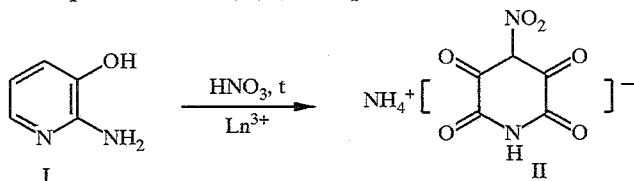
Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410026, Россия
e-mail: cimbalenkoda@info.sgu.ru

Поступило в редакцию 06.07.99
После доработки 25.09.99

ХГС. — 1999. — № 12. — С. 1688.

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ 2-АМИНО-3-ОКСИПИРИДИНА В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Нами установлено, что 2-амино-3-оксипиридин в присутствии ионов ряда редкоземельных элементов подвергается одновременному нитрованию и окислению с образованием 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридата аммония:



Данная реакция отличается от известных тем, что окисление сопровождается нитрованием в положение 4 пиридинового цикла.

Состав и строение соединения подтверждены методом рентгеноструктурного анализа. В кристаллическом состоянии молекулы II попарно ассоциированы таким образом, что плоские тетраоксопиридат-анионы образуют сэндвичевы структуры. Катионы аммония, находящиеся во внешней сфере «сэндвича», являются противоионами.

Соединение II, имеющее ионную природу, хорошо растворимо в воде и полярных растворителях, устойчиво к действию разбавленных кислот и света, однако разлагается разбавленными растворами щелочей. Выход реакции 10%, $T_{пл}$ 172 °С. ИК спектр (KBr): 430, 460, 555, 760, 790, 817, 955, 1240...1260, 1400, 1600 (NO₂), 1690, 1710, 3080 (NH₄⁺+NH), 3150, 3235 см⁻¹. ЭСП (в этаноле): 28500, 41170, 49900 см⁻¹.

О. В. Ковальчукова, С. Б. Страшнова, С. В. Никитин,
Б. Е. Зайцев, К. К. Палкина, Н. Е. Кузьмина

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198

Поступило в редакцию 01.10.99

НИИ фармакологии РАМН, Москва 177607

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН, Москва 117907

ХГС. — 1999. — № 12. — С. 1690.