

остаток растворяют в хлороформе и высаживают гексаном. Получают 0,34 г (73%), $T_{пл}$ 83 °С. Найдено, %: С 70,09; Н 7,52; N 16,25. $C_{15}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: С 70,01; Н 7,44; N 16,33. ИК спектр: 1648 ($\nu_{C=N}$), 1584 ($\nu_{C=C}$), 2944, 3104 и 3256 cm^{-1} (ν_{NH_2}). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 7,25...7,86 (5H, м, CO_6H_5); 3,83 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 3,30 и 3,46 [4H, т, $J = 7,0$ Гц, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$]; 3,15 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 1,52, 1,72 и 1,83 м. д. [6H, м, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$].

Гидрохлорид 3-(β -пиперидино)этил-5-фенил-1,2,4-оксадиазола (II · HCl). К раствору 0,39 г оксадиазола II в хлороформе добавляют до pH 5 спиртовой раствор HCl, после добавления гексана получено 0,34 г (95%) гидрохлорида II · HCl с $T_{пл}$ 125...126 °С. Найдено, %: С 61,38; Н 6,93; Cl 12,15; N 14,40. $C_{15}H_{20}ClN_3O$. Вычислено, %: С 61,32; Н 6,86; Cl 12,07; N 14,30. ИК спектр: 1664 ($\nu_{C=N}$ и δ_{N-H}); 2300...3100 cm^{-1} (ν_{C-H} и ν_{N-H}). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 13,03 (1H, с, NH); 7,48...7,97 (5H, м, CO_6H_5); 3,84 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 3,36 и 3,46 [4H, т, $J = 7,0$ Гц, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$]; 3,12 (2H, т, $J = 7,0$ Гц, NCH_2CH_2); 1,50, 1,76 и 1,86 м. д. [6H, м, $-NCH_2(CH_2)_3CH_2-$].

Исследование, представленное в публикации, стало возможным благодаря гранту CRDF N KS2-446.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goncalves H., Secches A.* // Bull. Soc. chim. France. — 1970. — N 7. — P. 2589.
2. *Каюкова Л. А., Пралиев К. Д., Жумадилаева И. С.* // Изв. Мин. Науки-Акад. наук РК. Сер. хим. — 1999. — № 3. — в печати.

Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев,
И. С. Жумадилаева, С. Г. Клепикова

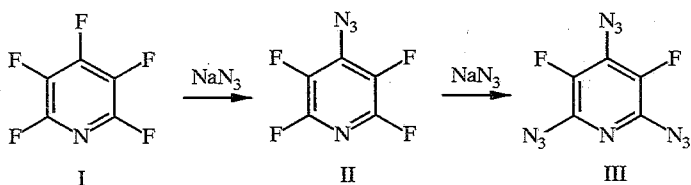
Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МН-АН РК,
Алма-Ата 480100
e-mail: adm@chem.academ.alma-ata.su

Поступило в редакцию 26.02.99

СИНТЕЗ 2,4,6-ТРИАЗИДО-3,5-ДИФТОРПИРИДИНА

Последние годы ознаменовались интенсивным развитием работ по созданию высокоспиновых органических материалов на основе ароматических полинитренов [1], однако из-за отсутствия удобных методов получения исходных арилтриазидов проводимые на сегодняшний день исследования высокоспиновых соединений ограничиваются классом квинтетных динитренов. Основная проблема в синтезе арилтриазидов заключалась в трудности замещения трех атомов галогена на азидные группы в молекулах ароматических соединений вследствие электронодонорного характера ($\sigma^+ = -0,54$ [2]) вводимой группы. По этой причине, в частности, реакция пиридина I с азидом натрия в апротонных полярных растворителях останавливалась на стадии образования моноазида II [3]. Между тем, ослабить электронодонорное влияние азидной группы в молекуле соединения II представлялось возможным путем изменения сольватирующих свойств среды. В настоящей работе предложен простой метод синтеза триазида III из коммерчески доступного пиридина I.

Раствор, содержащий 0,2 моль пиридина I и 1 моль азида натрия в 200 мл 10% водного ацетона, перемешивают при комнатной температуре 6 ч, после чего реакционную смесь кипятят 2 недели. Растворитель отгоняют при комнатной температуре в вакууме, остаток промывают водой, сушат на воздухе и хроматографируют на колонке с окисью алюминия, используя систему диэтиловый эфир—петролейный эфир, 2 : 98, в качестве элюента. Соединение дополнительно очищают дистилляцией на установке Kugelrohr (0,01 мм рт. ст., 28 °С), охлаждая конденсат льдом. Триазид III получают в виде бесцветной маслянистой жидкости с выходом 62%.



Триазидопиридин III может представлять интерес не только как исходное соединение для получения высокоспиновых нитренов, но и как новый фторированный кросс-сшивающий реагент для полимерной химии и молекулярной биологии.

Триазид III. ИК спектр (вазелиновое масло): 2168, 2140, 2108 (N_3), 1628, 1615, 1485, 1432, 1400 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1380, 1340 (N_3), 1280, 1238 ($\text{C}-\text{N}$), 1000 cm^{-1} ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , внутренний стандарт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$): -84,0 м. д. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 147,2 (д. л., $\text{C}(2)$, $\text{C}(6)$, $J_{\text{C}-\text{F}} = 14$ и 3 Гц); 138,7 (д. л., $\text{C}(3)$, $\text{C}(5)$, $J_{\text{C}-\text{F}} = 264\text{ Гц}$); 135,0 (м, $\text{C}(4)$). Масс-спектр, m/z (I , %): $\text{M}^+ 239$ (36), $[\text{M}-\text{N}_2]^+ 210$ (34), $[\text{M}-\text{N}_2-\text{N}_3-\text{F}-\text{CN}]^+ 123$ (5), $[\text{M}-3\text{N}_2-\text{F}-\text{CN}]^+ 109$ (20), 102 (11), 88 (5), 83 (26), 71 (100), 57 (35), 52 (5), 50 (5), 43 (5), 38 (9). Найдено, %: C 25,43; N 58,61. $\text{C}_5\text{N}_{10}\text{F}_2$. Вычислено, %: C 25,21; N 58,82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalguikar R. S., Lahii P. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1997. — Vol. 119. — P. 4771.
2. Azides and nitrenes (reactivity and utility) / Ed. Scriven E. F. V. — N. Y.: Acad. Press, 1984. — P. 97.
3. Ranks R. E., Sparker G. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1972. — N 12. — P. 2964.

С. В. Чапышев

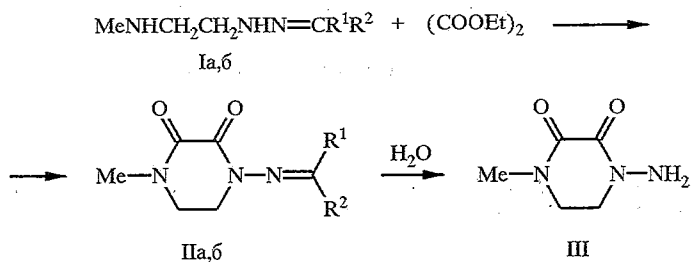
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Россия
e-mail: chap@icp.ac.ru

Поступило в редакцию 30.03.99

ХГС. — 1999. — № 5. — С. 702

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АМИНОПИПЕРАЗИН-2,3-ДИОНА

В связи с изучением строения и свойств алкилиденных производных 2-аминоэтилгидразинов [1, 2] мы обратились к использованию упомянутых соединений в качестве исходных в синтезе гетероциклов. 2-Аминоэтилгидразоны кетонов существуют исключительно в ациклической форме и не склонны к внутримолекулярной циклизации с участием связей NH и $\text{C}=\text{N}$. Они имеют два нуклеофильных центра в положениях 1 и 4 — аминный и гидразонный атомы азота, что предполагает возможность взаимодействия с 1,2-дизэлектрофилами, например с диэтилоксалатом, с образованием шестичленных гетероциклов.



I, IIa $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; IIб $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$

Гидразоны Ia,b гладко реагируют с диэтилоксалатом при комнатной температуре, образуя пиперазины IIa,b. Пиперазин IIa легко гидролизуется,