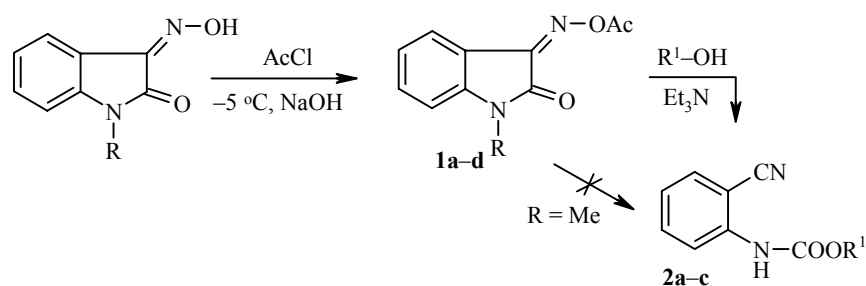


РАСЩЕПЛЕНИЕ О-АЦИЛАТОВ 3-ОКСИМОВ ИЗАТИНА В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ

Ключевые слова: О-ацильные производные 3-монооксима изатина, N-(2-цианоарил)карбаматы.

Продолжая исследования взаимодействия О-ацильных производных 3-оксимов изатина с нуклеофильными агентами, мы установили, что при нагревании оксимов **1a–d** со спиртами никаких структурных изменений не происходит. Однако при добавлении небольших количеств триэтиламина к горячим спиртовым растворам О-ацилатов 3-оксимов изатина **1a,c** происходит экзотермическая реакция и в большинстве случаев с хорошими выходами удалось выделить соответствующие N-(2-цианоарил)карбаматы **2a–c**, однако в случае *трет*-бутилового спирта выходы достигали лишь 11%. Пиридин тоже катализирует расщепление гетероциклического ядра, но выходы снижаются на половину. Характер ацила почти не влияет на выход карбамата.



1 a, c R = H, **b, d** R = Me; **a, b** Ac = MeCO, **c, d** Ac = 4-MeC₆H₄SO₂;
2 a R¹ = CH₂Me, **b** R¹ = CMe₃, **c** R¹ = CH₂Ph

О-Ацильные производные 1-замещенных изатин-3-оксима в эту реакцию не вступают и возвращаются в неизменном виде.

О-Ацетат 2,3-индолдион-3-оксима (1a). Растворяют 3.24 г (20 ммоль) 2,3-индолдион-3-оксима в 30 мл ацетона, охлаждают и добавляют 2.24 г (22 ммоль) ацетангидрида и, продолжая перемешивание и охлаждение (чтобы температура не превышала $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$), по каплям прибавляют раствор 0.96 г (24 ммоль) NaOH в 10 мл воды. Смесь перемешивают несколько минут и разбавляют водой (~50 мл). Осадок отсасывают, промывают водой. Получают 3.63 г (89%) О-ацетата, т. пл. $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из трихлорметана), R_f 0.17 (Silufol UV-254, трихлорметан–ацетон, 9:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 204 [M]⁺ (3), 162 (20), 144 (100), 116 (20), 91 (3), 90 (4), 89 (11), 65 (4), 63 (5), 62 (65), 60 (12). Спектр ЯМР ¹H (Hitachi R-22, 90 МГц, ацетон-d₆, внутренний стандарт ГМДС), δ , м. д.: 6.78–8.00 (м, 4H аром.); 2.30 (3H, с, CH₃).

О-Ацетат 1-метил-2,3-индолдион-3-оксима (1b) получают аналогично предыдущему опыту из 1.76 г (10 ммоль) 1-метил-2,3-индолдион-3-оксима, 1.12 г (10 ммоль) ацетангидрида, 20 мл ацетона, 0.48 г (12 ммоль) NaOH в 5 мл воды с выходом 2.02 г (93%), т. пл. $154\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из трихлорметана), R_f 0.38 (Silufol UV-254, трихлорметан–ацетон, 9:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 218 [M]⁺ (19), 176 [M–CH₂CO]⁺ (100), 159 [M–CH₃CO₂]⁺ (25), 144 (3), 131 (6), 117 (3), 104 (3), 102 (3), 90 (4), 76 (4), 43 [CH₃CO]⁺ (47).

О-Тозилат 2,3-индолдион-3-оксима (1c) получают аналогично предыдущему опыту из 1.62 г (10 ммоль) 2,3-индолдион-3-оксима, 2.1 г (11 ммоль) *п*-толуолсульфохлорида, 30 мл ацетона, раствора 0.46 г (12 ммоль) NaOH в 5 мл воды с выходом 2.1 г (67%) [1], т. пл.

210–211 °С (из трихлорметана). Масс-спектр, m/z (I , %): 316 [отс.М]⁺, 145 [М–TosO]⁺ (18), 144 [М–TosOH]⁺ (100), 118 [М–TosOH–CN]⁺ (14), 116 [М–TosOH–CO]⁺ (40), 102 [C₆H₄CN]⁺ (2), 91 [C₇H₇]⁺ (8), 89 (23), 76 (7), 64 [SO₂]⁺ (15), 62 (18).

О-Тозилат 1-метил-2,3-индолдион-3-оксима (1d) получают аналогично предыдущим опытам из 1.76 г (10 ммоль) 1-метил-2,3-индолдион-3-оксима и 2.06 г (11 ммоль) *n*-толуолсульфохлорида, 20 мл ацетона, 0.48 г (12 ммоль) NaOH в 5 мл воды с выходом 2.98 г (90%), т. пл. 177–178 °С (этилацетат). Масс-спектр, m/z (I , %): 330 [М]⁺ (19), 159 [М–TosO]⁺ (45), 155 [Tos]⁺ (25), 144 [М–TosO–CH₃]⁺ (11), 133 [М–TosO–CN]⁺ (20), 131 [М–TosO–CO]⁺ (15), 103 (5), 102 (8), 91 (100), 76 (5), 65 (19).

N-(2-Цианофенил)этилкарбамат (2a). Смесь из 2.04 г (10 ммоль) оксима **1a**, 10 мл этанола и 1.5 мл триэтиламина осторожно нагревают до начала экзотермической реакции и поддерживают кипение еще 15 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 50 мл воды, осадок отсасывают, промывают холодной водой. После кристаллизации из гексана получают 1.24 г (65%) карбамата, т. пл. 107 °С [2], R_f 0.37 (Silufol UV-254, тетрахлорметан–этилацетат, 4:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 190 [М]⁺ (35), 162 [М–C₂H₄]⁺ (20), 145 [М–OC₂H₅]⁺ (64), 144 [М–C₂H₅OH]⁺ (48), 118 [М–C₂H₄–CO₂]⁺ (100), 117 [М–CO₂C₂H₅]⁺ (20), 91 (8), 90 (12), 65 (13), 64 (7), 46 (11).

N-(2-Цианофенил)-трет-бутилкарбамат (2b) получают аналогично предыдущему опыту с выходом 11%, т. пл. 76–78 °С (из гексана), R_f 0.52 (Silufol UV-254, трихлорметан–бензол, 4:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 218 [М]⁺ (14), 203 [М–CH₃]⁺ (5), 162 [М–C₄H₉]⁺ (37), 145 [М–C₄H₉O]⁺ (51), 144 [М–C₄H₉OH]⁺, 118 [М–C₄H₈–CO₂]⁺ (100), 117 (15), 90 (17), 65 (21), 57 (45), 56 (28).

N-(2-Цианофенил)бензилкарбамат (2c) получают аналогично из 2.04 (1 ммоль) **1a**, 5 мл бензилового спирта и 1.5 мл триэтиламина после охлаждения, отсасывания осадка и перекристаллизации из смеси бензола–гексана, 1:1, с выходом 1.07 г (43%), т. пл. 112–113 °С. R_f 0.44 (Silufol UV-254, тетрахлорметан–этилацетат, 4:1). Масс-спектр, m/z (I , %): 252 [М]⁺ (29), 145 [М–C₆H₅CH₂O]⁺ (100), 144 [М–C₆H₅CH₂OH]⁺ (68), 117 [М–CO₂CH₂C₆H₅]⁺ (37), 108 (7), 107 (23), 91 [C₇H₇]⁺ (45), 90 (18), 77 (15), 65 (19), 64 (12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. П. Станкявичюс, П. Б. Терентьев, Л. Н. Янушене, П. В. Вайнаускас, *ХГС*, 2003, № 12 (в печати).
2. W. Borsche, W. Sander, *Ber.*, **47**, 2815 (1914).

**А. П. Станкявичюс, П. Б. Терентьев^a, Л. Н. Янушене,
П. В. Вайнаускас^b**

*Институт кардиологии,
Каунасский медицинский университет,
Каунас 3007, Литва
e-mail: carsynt@kmu.lt*

Поступило в редакцию 09.10.2003

^a*Химический факультет
Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: petr@ms-bioorg.chem.msu.ru*

^b*Каунасский медицинский университет,
Каунас 3000, Литва
e-mail: vraul@kmu.lt*

ХГС. – 2003. – № 11. – С. 1729