

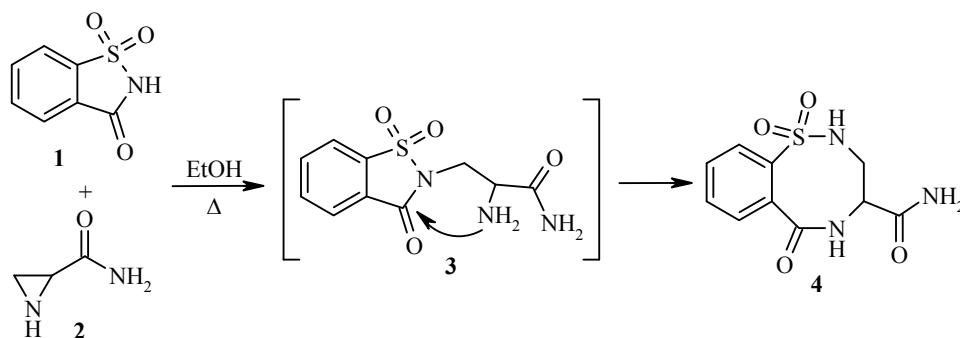
СИНТЕЗ 8-ЧЛЕННОГО ГЕТЕРОЦИКЛА ИЗ САХАРИНА И ЛЕАКАДИНА

Ключевые слова: азиридин, Леакадин, сахарин.

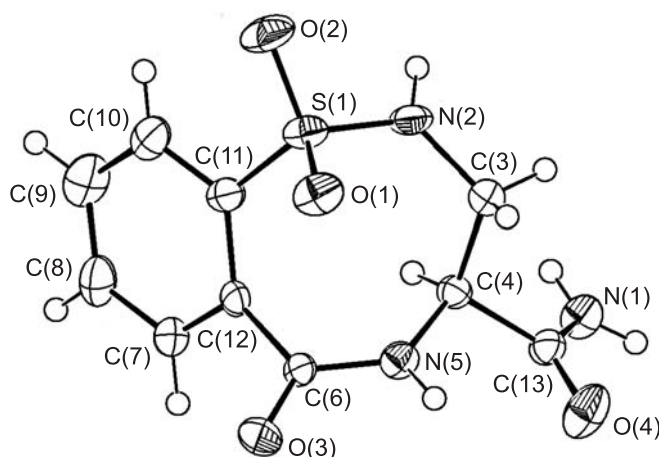
Из литературы известно несколько примеров получения 8-членных гетероциклов на основе сахарина [1, 2]. Это довольно трудоёмкие многостадийные процессы. Проведение реакции в однореакторном режиме, если оно осуществимо, представляется гораздо более привлекательным.

Известно, что азиридиновый цикл может раскрываться в кислой среде в присутствии подходящего нуклеофила [3, 4]. С другой стороны, описана реакция аналогов сахарина с оксираном, приводящая к *N*-гидроксиэтилзамещённым производным сахарина [5]. Эти факты позволили нам предположить, что реакция сахарина с азиридинами также возможна. Предположение оказалось верным: в результате реакции сахарина (1) с 2-карбамоил-азиридином (Леакадином) (2) нам удалось получить 1,1-диоксид 6-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-2*H*-1,2,5-бензотиадiazоцин-4-карбоксамид (4).

Реакцию можно трактовать как домино-процесс, первой стадией которого является *N*-алкилирование сахарина с раскрытием азиридинового цикла, приводящее к промежуточному соединению 3, которое затем претерпевает внутримолекулярное нуклеофильное замещение у карбонильного атома углерода с расширением цикла.



Структура полученного соединения 4 подтверждена спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , элементным и рентгеноструктурным анализами.



Строение молекулы соединения 4 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Varian 400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , стандарт – остаточные сигналы растворителей (δ 2.50 м. д. для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Элементный анализ проведён на аппарате Elemental Analyzer EA 1108. Температура плавления определена на аппарате SRS OptiMelt.

1,1-Диоксид 6-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-2H-1,2,5-бензотиадиазоцин-4-карбоксамид (4). 0.92 г (5 ммоль) сахарина (1) и 0.43 г (5 ммоль) Леакадина (2) [6] растворяют в 20 мл EtOH и кипятят в течение 7 ч. Выпаривают досуха, сухой остаток кристаллизуют из H_2O –MeOH, 1:9, медленным упариванием на воздухе. Выход 0.76 г (56%). Белые кристаллы. Т. пл. 190–191 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.15–3.25 (1H, м) и 3.58 (1H, д. д. д, $J = 1.5, J = 5.9, J = 14.6$, 3- CH_2); 3.61–3.68 (1H, м, 4-CH); 7.37 (1H, уш. с) и 7.61 (1H, уш. с, CONH $_2$); 7.57 (1H, д. д, $J = 1.5, J = 7.3$, H Ar); 7.65–7.74 (2H, м, H Ar); 7.83 (1H, д, $J = 10.2$, CONH); 7.88 (1H, д. д, $J = 1.5, J = 7.8$, H Ar); 7.92–7.99 (1H, м, SO $_2$ NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.8 (C-3); 55.4 (C-4); 126.6, 129.8, 130.5, 132.6, 132.7, 140.5 (C Ar); 169.3 (C=O); 169.7 (C=O). Найдено, %: C 44.57; N 4.12; S 15.36. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 44.60; N 4.12; S 15.60.

Рентгеноструктурный анализ соединения 4. Монокристаллы соединения 4 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$, M 269.29) выращены из водно-метанольного раствора. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1626 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ измерены при температуре 190 К на автоматическом рентгеновском диффрактометре Bruker-Nonius КаппаCCD (MoK α -излучение, λ 0.71073 Å). Кристаллы соединения 4 триклинные, a 6.9501(3), b 7.1442(4), c 12.9391(9) Å; α 93.569(2), β 96.198(2), γ 118.379(3)°; V 557.19(6) Å 3 ; Z 2; $d_{\text{выч}}$ 1.64 г/см 3 , пространственная группа симметрии $P\bar{1}$. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR2008 [7] и уточнена полноматричным МНК по программе SHELXL97 [8]. Окончательное значение факторов расходимости R 0.1617 и R_w 0.4429. Кристаллографические характеристики, координаты атомов и их тепловые параметры, длины связей, значения валентных углов в молекуле соединения 4 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 876367).

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского социального фонда (№ 2009/0203/IDP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Ashby, D. Griffiths, D. Paton, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1009 (1978).
2. P. Venkata Ramana, A. Ram Reddy, *J. Sulfur Chem.*, **31**, 71 (2010).
3. П. Т. Трапенциер, И. Я. Калвиньш, Э. Э. Лиепиньш, Э. Я. Лукевиц, Г. А. Бреманис, А. В. Еремеев, *XГС*, 774 (1985). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **21**, 646 (1985).]
4. М. Г. Воронков, В. И. Кнутов, О. Н. Шевко, *XГС*, 424 (1989). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **25**, 358 (1989).]
5. W. Saari, J. Schwering, *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 1253 (1986).
6. П. Т. Трапенциер, И. Я. Калвиньш, Э. Э. Лиепиньш, Э. Я. Лукевиц, *XГС*, 350 (1983). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **19**, 283 (1983).]
7. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 381 (2005).
8. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

**Г. Киселёв, А. Ф. Мишнёв, Е. М. Иванова,
И. В. Возный, Р. Жалубовскис***

*Латвийский институт органического синтеза,
ул. Айткрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия
e-mail: raivis@osi.lv*

Поступило 23.04.2012