

**TOPICS IN CHEMISTRY
OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS**

Edited by J. KOVÁČ

BRATISLAVA 1981

TOPICS IN CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Proceedings of VII th Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds

Edited by J. KOVÁČ

Department of Organic Chemistry Slovak Technal University

Bratislava Czechoslovakia

1981

Printed by Edičné stredisko SVŠT, Bratislava

Kuruc J., Rodina L. L., Korobitsyna I. K.: 1,3-SIGMA-TROPIC SHIFT OF PROTON BY 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION FIVE MEMBERED RINGS OF α -KETONITRILES	226
Lubchanskaya V. M., Grinev A. N.: BROMINATION OF 5-ACETOXYBENZOPURANS	229
Kutschy P., Kristian P., Kováč J., Dandárová M.: SYNTHESIS AND REACTIONS OF CIS AND TRANS-FURYLACRYLOYL ISOTHIOCYANATES WITH AMINES AND DIAZOMETHANE	232
Marchalín M., Martvoň A.: THE REACTION OF 2-PYRIDYL-ISOTHIOCYANATE WITH AZOIMIDE	235
Moskal A., Moskal J.: NEW HYDANTOIS VIA DIPOLAR CYCLOADDITION OF 1,3-HETERODIENES	240
Musatova I. S., Elina A. S.: CONDENSATION OF METHYL-QUINOXALINE N-OXIDES WITH BENZO AND FURALDEHYDES	243
Nesvadba P., Kuthan J.: NOVEL TRANSFORMATIONS OF PYRYLIUM AND PYRIDINIUM SALTS	248
Nielek S., Lesiak T.: STUDIES ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 6-2 ² /3,5 ² -DIMETHYLBENZO[b]-FURANYL -2H,3H,5H,6H-IMIDAZO[2,1-b]THIAZOLE	250
Panischeva E. K., Grinev A. N., Shvedov V. I.: SYNTHESIS OF 5-METHOXY-6-DIMETHYLAMINO-METHYLINDOLE DERIVATIVES	254

1,5-СИГМАТРОПНЫЙ СДВИГ ПРОТОНА ПРИ 1.3-ДИПОЛЯРНОМ
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИИ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ α -КЕТОНИТРОНОВ

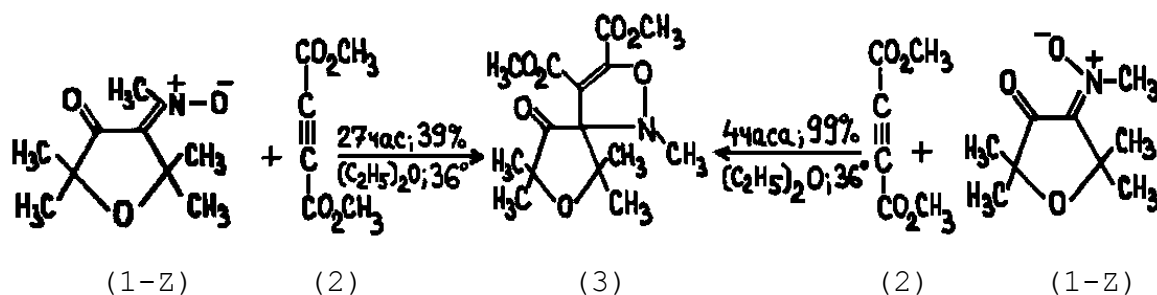
Й. Куруц ^a, Л. Л. Родина ^b, И. К. Коробицына ^b

^{a/} Chemical Institute Comenius' University, Mlynská dolina
CH-I, 81650 Bratislava, Czechoslovakia.

^{b/} Leningrad State university, Faculty of Chemistry, De-
partment of Organic Chemistry, 199164 Leningrad, USSR.

Нитроны относятся к наиболее активным 1.3-диполям, одна-
ко, реакции циклоприсоединения α -кетонитронов исследованы
лишь на незначительном числе примеров ¹⁻⁴, а сравнение ско-
рости 1.3-циклоприсоединения изомерных нитронов было про-
ведено лишь в одном случае ⁵.

Мы исследовали реакцию циклоприсоединения на некоторых
нами синтезированных ⁶ нитронах (1-E), (1-Z) и (4). При
продолжительном взаимодействии E-изомера 4-N-метилнитроно-
-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она (1-E) с диметило-
вым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (2) наряду с непро-
реагировавшим нитроном (49%) нами выделен 2-метил-4,5-ди-
карбометокси- Δ^4 -изоксазолин-3-спиро-4'-(2',2',5',5')-тетра-
метилтетрагидрофуран-3'-он (3). Выход его составлял 39 % на
взятый и 75 % на вошедший в реакцию нитрон (1-Z).

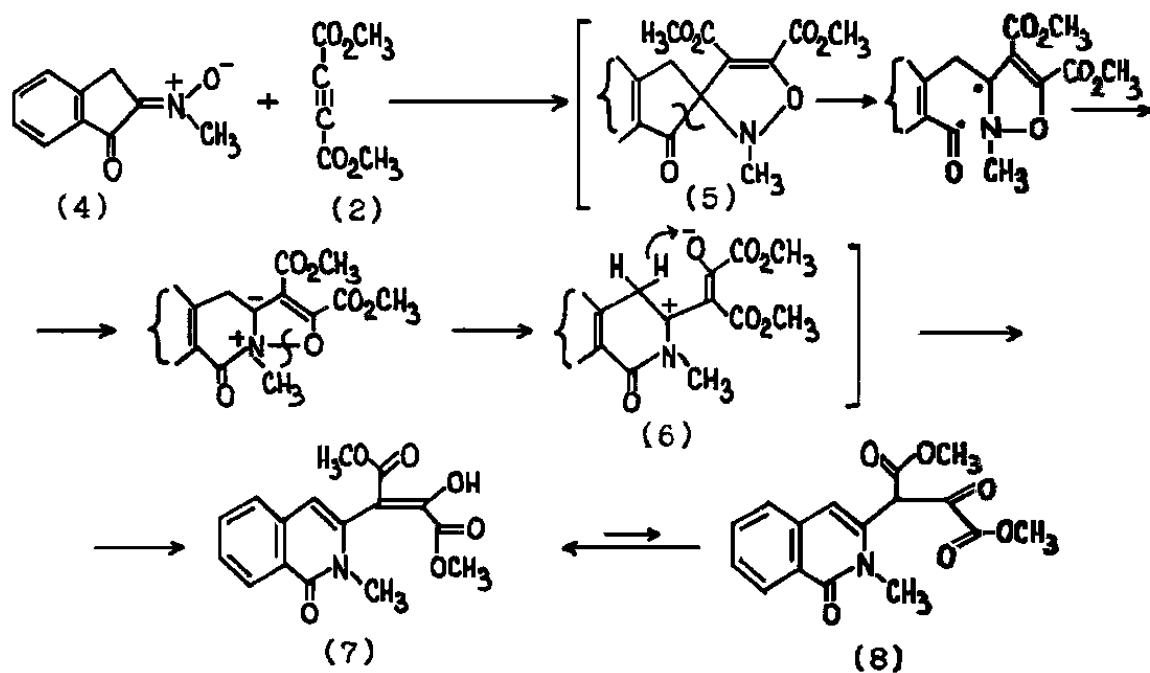


При введении в реакцию с (2) нитрона (1-Z) уже через 4
часа наблюдалось количественное образование аддукта, кон-
станты и спектроскопические характеристики которого оказа-
лись идентичными данным для соединения (3), (табл. 1).

Значительно меньшую активность Е-изомера в изучаемой реакции можно объяснить стерическими препятствиями согласованного 1.3-диполярного циклоприсоединения, создаваемыми α -метильными группами в Е-изомере нитрона (1-Е).

Вероятно, энергия активации нитрона (1-Z) с (2) имеет меньшую величину, чем энергетический барьер Z-E изомеризации нитрона (1-Z), для которого $\Delta G^\ddagger = 104,3$ кДж/моль⁷. Вследствие этого, энергию, которую нитрон (1-30 может получить при нагревании реакционной смеси, недостаточно для того, чтобы он изомеризовался в менее активный (стерически затрудненный Е-изомер нитрона (1-Е).

При длительном взаимодействии 2-N-метилнитроноиндан-1-она (4) с диполярофилом (2) нам удалось выделить не ожидаемый 1.3-аддукт (5), а продукт, спектральные характеристики которого соответствуют структуре (7), (табл. 1). Диметилэфир 2-/3-1-N-метилизохинолонил)/-оксобутадиеновой кислоты может образоваться в результате 1.3-циклоприсоединения и последующего 1,5-сигматропного сдвига протона по предлагаемому предположительному механизму:



Движущей силой 1,5-сигматропного сдвига, по нашему мнению, является ароматизация системы при образовании изохинолинового цикла; определенный вклад должна вносить енольная сопряженная система (7) с внутримолекулярной водородной связью. Существенную роль играют и протоны в положении 3 нитрона (4), способные к миграции.

Таблица 1: Физикохимические характеристики продуктов циклоприсоединения.

Аддукт	(3)	(7)
Т. п.	123 - 124 °С	34 - 36 °С
Выход (%) ^a	(1-Е): 39 (75) ^b (1-З): 99	60 (99) ^b
Найдено (%)	С 54.87 Н 6.92 N 3.75 54.75 6.91 3.88	С 60.23 Н 4.47 60.28 4.39
Брутто формула	C ₁₅ H ₂₁ NO ₇	C ₁₆ H ₁₅ NO ₆
Вычислено (%)	С 55.04 Н 6.47 N 4.28	С 60.57 Н 4.77
ИК (3) (KBr) (7) (CHCl ₃) (7)	1530 ν(C=C) 1627; 1672 ν(O=C-OCH ₃) 1741 ν(C=O)	1659;1670 ν(O=C-C=C-OH) 1572;1606;1631 ν(O=C _{ар}) 1757 ν(O=C-OCH ₃) 1667 ν(C=O); 3550 ν(OH··O)
УФ (C ₂ H ₅ OH)	<212 (>9800); 256(6300) 313 (6000)	<212 (>27500; 225(21400) 251 (12300); 279 (17000)
¹ H-ЯМР (CDCl ₃) δ (м.д.)	1.30 с /5'-C(CH ₃) ₂ / 1.50 с /2'-C(CH ₃) ₂ / 3.00 с /N-CH ₃ / 3.67 с /4-CO ₂ CH ₃ / 3.82 с /5-CO ₂ CH ₃ /	3.52с 1.5Н, 3.74с 1.5Н, /N-CH ₃ / 3.61с/OCH ₃ /; 3.81с/OCH ₃ / 6.37с/C=CH/; 7.47м/C _{ар} H ₄ / 8.42 с /C=C-OH/

^a) от теоретического, ^b) считая на вступленный в реакцию нитрон.

- /1/ R.Huisgen, H.Seidl, I.Brünig, *Chem. Ber.* 102, 1102 /1969/.
- /2/ W.E.Noland, D.A. Jones, *J. org. Chem.* 27, 341 /1962/.
- /3/ T.Taniguchi, et. al., *Bull.Chem.Soc.Japan.* 50, 2694 /1977/.
- /4/ T.D.Samuilov .et. al. *J. Org. Khim.* 15, 279 /1979/ .
- /5/ L.B.Boyle, et. al. , *J. Chem. Soc. /B/*, 1971, 1728.
- /6/ L.L.Rodina, J.Kuruc, A.I.Shcherban. I.K.Korobitsyna, *Zh. Org. Khim.* 14, 889 /1978/.
- /7/ J. Kuruc, L.Rodina, V.Gindin, I.Korobitsyna, *Organic Reactivity*, 15, 322 /1978/.

Topic in Chemistry of Heterocyclic Compounds

Edited by J. Kováč

Editorial Advisory Board: L. Floch

A. Krutošiková

Š. Truchlík

Printed: Edičné stredisko SVŠT Bratislava - 541/81

Schválil R SVŠT č. MŠ Š-16880/1980 - 32.