

2-Метил-7,8-дифтор-3,4,5,6-тетрагидро-6а,10b-дизабензо[а]циклопента[сd]азулен (1с). Выход 98%. Т. пл. 74–75 °С (из гексана). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, ТМС), δ, м. д. (J, Гц): 1.85 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 1.97 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 2.07 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.52 (2H, м, 3-CH<sub>2</sub>); 4.02 (2H, м, 6-CH<sub>2</sub>); 6.90 (1H, с, 1-H); 6.98 (1H, м, 9-H); 7.28 (1H, д, д, J<sub>1</sub> = 3.8, J<sub>2</sub> = 8.8, 10-H). Найдено, %: F 14.45. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: F 14.60.

2-(4-Метоксифенил)-7,8-дифтор-3,4,5,6-тетрагидро-6а,10b-дизабензо[а]циклопента[сd]азулен (1d). Выход 86%. Т. пл. 152–154 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, ТМС), δ, м. д. (J, Гц): 1.86 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 2.06 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 2.70 (2H, м, 3-CH<sub>2</sub>); 3.78 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.07 (2H, м, 6-CH<sub>2</sub>); 6.96 (2H, д, J = 12.9, 2'-, 6'-H); 7.04 (1H, м, 9-H); 7.30 (1H, с, 1-H); 7.37 (2H, д, J = 12.9, 3'-, 5'-H); 7.42 (1H, д, д, J = 5.7, 10-H). Найдено, %: F 10.61. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: F 10.78.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. М. Кочергин, А. А. Дружинина, Р. М. Палей, ХГС, 149 (1966).
2. Ф. С. Бабичев, А. Ф. Бабичева, ХГС, 917 (1967).
3. П. М. Кочергин, Р. М. Палей, С. А. Черняк, ХГС, 659 (1993).
4. В. А. Анисимова, А. А. Спасов, И. А. Бочарова, О. В. Островский, Т. И. Панченко, Г. П. Дудченко, Хим.-фарм. журн., № 1, 22 (1996).
5. V. A. Kovtunenکو, K. G. Nazarenko, A. M. Demchenko, *Tetrahedron*, **52**, 9835 (1996).
6. В. А. Ковтуненко, К. Г. Назаренко, А. М. Демченко, ХГС, 1072 (1996).
7. K. G. Nazarenko, T. I. Shyrokaaya, K. V. Shvidenko, A. A. Tolmachev, *Synth. Commun.* In press.

**К. Г. Назаренко, Т. И. Широкая, К. В. Швиденко,  
А. А. Толмачев<sup>а</sup>, А. И. Толмачев, А. Я. Ильченко**

Институт органической химии НАН Украины,  
Киев 02094  
e-mail: shyrokaaya@rambler.ru, shved@i.com.ua

Поступило в редакцию 27.06.2003

<sup>а</sup>Научно-производственный химико-биологический центр Киевского национального университета им. Тараса Шевченко,  
Киев 01033, Украина  
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua

ХГС. – 2004. – № 1. – С. 126

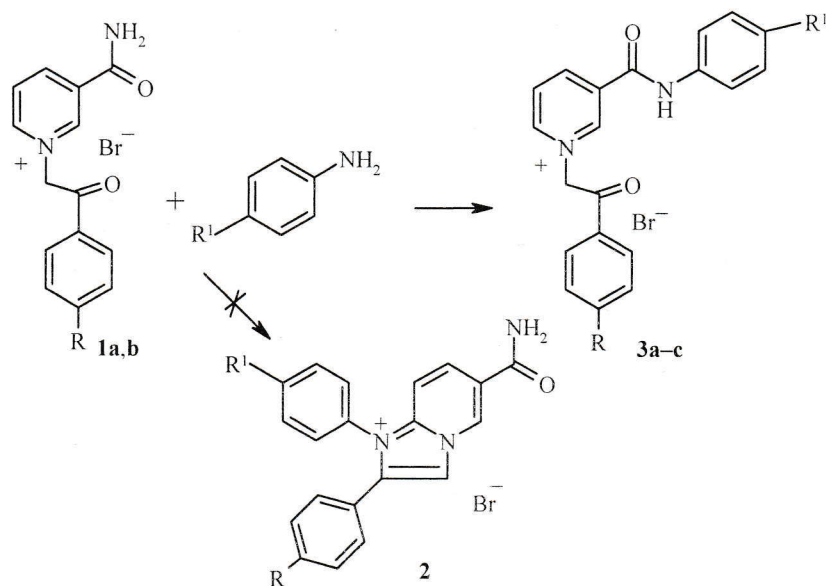
## СИНТЕЗ 1-(2-ОКСО-2-АРИЛЭТИЛ)-3-АРИЛКАРБАМОИЛПИРИДИНИЙ-БРОМИДОВ

**Ключевые слова:** имидазо[1,2-а]пиридинийбромид, никотинамид, 1-(2-оксо-2-арилэтил)-3-арилкарбамоилпиридинийбромид, четвертичные соли.

Производные пиридина обладают широким спектром биологического действия и проявляют противотуберкулезную [1], антимикробную [2, 3], фунгицидную и пестицидную активность [4].

Исходя из того, что четвертичные соли, полученные алкилированием хинолина замещенными фенацилбромидами, при сплавлении с двойным избытком ароматического амина и последующей обработке 45% бромистоводородной кислотой дают соответствующие имидазо[1,2-а]хиноли-

ниевые соли [5], нами была предпринята попытка провести аналогичную реакцию на основе никотинамида. Также мы предполагали, что наличие электроноакцепторного заместителя в положении 3 системы будет способствовать протеканию реакции.



1 a R = H, b R = Br; 3 a R = H, R<sup>1</sup> = OMe, b R = H, c R = Br, R<sup>1</sup> = OMe

Исходные бромиды 1-фенацилникотинамида **1a,b** получены нами по методу [6]. Отметим, что в цитированной работе продукту взаимодействия никотинамида с фенацилбромидом приписывается структура, соответствующая алкилированию по амидному атому азота. Данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H свидетельствуют о том, что реакция идет по атому азота в цикле. Так, метиленовая группа соединения **1a** проявляется в виде двухпротонного синглета в области 6.59 м. д., а протоны амидной группы – в виде двух уширенных синглетов при 8.19 и 8.65 м. д. соответственно. В случае реализации структуры, указанной в работе [6], в спектре ЯМР <sup>1</sup>H метиленовая группа должна проявляться как двухпротонный дублет, а протон амидной группы – однопротонный триплет. Температура плавления полученного нами соединения **1a** практически совпадает с литературной (222–223 °С у образца, полученного нами, и 224 °С по [6]).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H продуктов сплавления пиридиниевых солей **1** с анилинами, а также данные элементного анализа указывают на то, что вместо предполагавшегося образования имидазо[1,2-*a*]пиридиниевых солей **2** происходит переамидирование в четвертичной соли **1** на фрагмент замещенного анилина с образованием 1-(2-оксо-2-арилэтил)-3-арилкарбамоил-пиридинийбромидов **3**.

В случае сплавления никотинамида с замещенными анилинами реакция переамидирования не наблюдалась.

**Бромид 3-(4-метоксифенилкарбамоил)-1-(2-оксо-2-фенилэтил)пиридиния (3a).** Смесь 3.21 г (0.01 моль) соединения **1a**, 2.46 г (0.02 моль) *n*-анизидина и 1 мл уксусной кислоты нагревают на масляной бане с обратным холодильником при температуре 150 °С 3 ч. После охлаждения реакционную смесь затирают с 20 мл 45% бромистоводородной кислоты и выливают в воду. Закристаллизовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Выход 2.22 г (52%). Т. пл. 215 °С (из EtOH–

ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ /ТМС),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.77 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.61 (2H, с,  $\text{COCH}_2$ ); 7.01 и 7.71 (4H, два д,  $J = 8.7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.65–8.08 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47 (1H, м, 5- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.23 (1H, д,  $J = 5.7$ , 6- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.31 (1H, д,  $J = 8.4$ , 4- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.65 (1H, с, 2- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 10.9 (1H, с, NH). Найдено, %: Br 18.5; N 6.41.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: Br 18.7; N 6.56.

**Бромид 3-фенилкарбамоил-1-(2-оксо-2-фенилэтил)пиридиния (3b)** получен аналогично соединению **3a** из 0.01 моль соединения **1a** и 20 ммоль анилина. Выход 1.74 г (44%). Т. пл. 231 °С (из EtOH–ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ /ТМС),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.62 (2H, с,  $\text{COCH}_2$ ); 7.19–8.08 (10H, м, Ar); 8.46 (1H, м, 5- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.19 (1H, д,  $J = 5.7$ , 6- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.29 (1H, д,  $J = 8.1$ , 4- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.64 (1H, с, 2- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 11.0 (1H, с, NH). Найдено, %: Br 19.9; N 7.31.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: Br 20.1; N 7.05.

**Бромид 3-(4-метоксифенилкарбамоил)-1-[2-оксо-2-(4-бромфенил)этил]пиридиния (3c)** получен аналогично соединению **3a**. Выход 2.33 г (46%). Т. пл. 250 °С (из EtOH–ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ /ТМС),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.77 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.60 (2H, с,  $\text{COCH}_2$ ); 6.97 и 7.70 (4H, два д,  $J = 8.4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.88–8.04 (4H, два д,  $J = 8.7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 8.44 (1H, м, 5- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.18 (1H, д,  $J = 6.0$ , 6- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.28 (1H, д,  $J = 7.8$ , 4- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 9.63 (1H, с, 2- $\text{H}_{\text{Py}}$ ); 10.9 (1H, с, NH). Найдено, %: Br 31.3; N 5.34.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: Br 31.6; N 5.53.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Pancechowska-Ksepko, H. Foks, M. Janowiec, Z. Zwolska-Kwiek, *Acta Pol. Pharm.*, **50** (2–3), 259 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 108637 (1994).
2. E. Wyrzykiewicz, W. Prukala, B. Kedzia, Pol. PL 159736; *Chem. Abstr.*, **122**, 132989 (1995).
3. W. Prukala, E. Wyrzykiewicz, B. Kedzia, Pol. PL 175323; *Chem. Abstr.*, **130**, 311702 (1999).
4. W. Grammenos, K. Oberdorf, H. Sauter, A. Gypser, H. Bayer, M. Gewehr, T. Grote, B. Muller, A. Ptock, F. Rohl, G. Hamprecht, N. Gotz, E. Ammermann, G. Lorenz, S. Strathmann, PCT Int. Appl. WO 99 21833; *Chem. Abstr.*, **130**, 311704 (1999).
5. U. Habermalz, B. Reinshagen, F. Kroehnke, *Chem. Ber.*, **108**, 984 (1975).
6. J. Shukri, H. Satlar, *J. Prakt. Chem.*, **33**, 293 (1966).

**А. Р. Хайрулин, В. А. Янченко, А. М. Демченко**

Черниговский государственный педагогический  
университет им. Т. Г. Шевченко,  
Чернигов 14038, Украина  
e-mail: demch@cn.relc.com

Поступило в редакцию 03.12.2002  
После доработки 21.07.2003

ХГС. – 2004. – № 1. – С. 128

## СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ: 7-МЕТИЛ-3-МЕТИЛТИО-7,8-ДИГИДРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[3,4- $f$ ][1,2,4]- ТРИАЗИНА

**Ключевые слова:** 7,8-дигидро[1,2,4]триазоло[3,4- $f$ ][1,2,4]триазин, 4-амино-3-хлорметил-5-метилтио-4Н-1,2,4-триазол, 4-амино-3-метиламинометил-5-метилтио-4Н-1,2,4-триазол, конденсация.

В ходе исследования триазолов и родственных им конденсированных гетероциклов [1] синтезирован 7-метил-3-метилтио-7,8-дигидро[1,2,4]триазоло[3,4- $f$ ][1,2,4]триазин (**5**), представляющий собой ранее неизвестную гетероциклическую систему. Полученный метилированием тиона **1** аминоспирт **2** превращен в хлорпроизводное **3**, а затем в метиламинопроизводное **4**. Конденсацией последнего с этилортоформиатом получено соединение **5**. В его ИК спектре отсутствовали полосы колебания аминогрупп, а в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдался сигнал метинового протона при 7.11 м. д.