НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗАСПИРОДЕЦЕНКАРБОКСИЛАТОВ

Поплевина Н.В., Зуйкова Е.А., Зинина Е.А., Щелочкова О.А. [(1)]
Саратовский государственный университет, Институт химии
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1
[(1)] Саратовский государственный медицинский университет
410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112

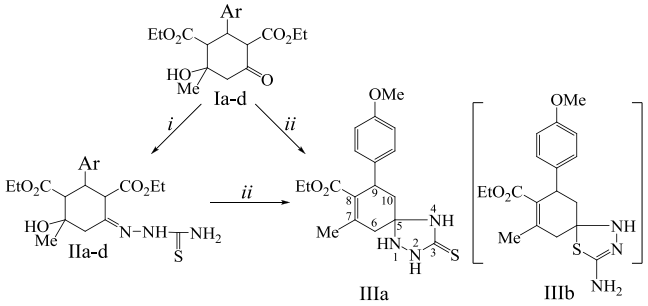
Тиосемикарбазоны известны как биологически активные вещества (противотуберкулезное, противовоспалительное, противоопухолевое действие) и являются исходными соединениями для построения на их основе гетероциклических систем.

Нами при взаимодействии диэтил-2-арил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов (I) с тиосемикарбазидом (кипячение в этаноле при 1,5-кратном избытке реагента) получены тиосемикарбазоноциклогександикарбоксилаты (II), строение которых установлено спектрами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, HSQC и РСтА.

С целью синтеза гетероциклических систем, учитывая сравнительно низкую нуклеофильную активность тиосемикарбазида, на примере оксоциклогександикарбоксилата Ib нами проведена реакция в 3%-м бензольном растворе CF_3COOH. Реакция протекала как азаспироциклизация, дегидратация и декарбоксилирование с образованием этил-9-(4-метоксифенил)-7-метил-3-тиоксо-1,2,4-триазаспиро[4.5]дец-7-ен-8-карбоксилата (III).

В тех же условиях тиосемикарбазон (IIb) образует соединение III.

Полученные результаты позволяют считать тиосемикарбазон интермедиатом в схеме образования спирана из оксоциклогександикарбоксилата с последующей дегидратацией, гидролизом, декарбоксилированием.



Ar=Ph (Ia, IIa), 4-OMeC_6H_4 (Ib, IIb, III), 3,4-$(OMe)_2C_6H_3$ (Ic, IIc), 4-$N(Me)_2C_6H_4$ (Id, IId);
i= $NH_2NHC(S)NH_2$, EtOH, Δ; ii=$NH_2NHC(S)NH_2$, PhH, 3% CF_3COOH, Δ

В ЯМР ^{1}H спектре азаспирана IIIa присутствуют сигналы протонов одной сложноэфирной группы, H^9 (0.99 м.д., т, J=7.2 Гц, CH_3^{OEt}; 3.98-4.06 м.д., м, CH_2^{OEt}, H^9), метильных групп (1.37 м.д., с, $C\underline{H}_3$-C^7; 3.76 м.д., с, $OC\underline{H}_3^{Ar}$), двух метиленовых групп H^{10} (2.58-2.65 м.д., м) и H^6 (2.67 м.д., дд, J_1=17 Гц, J_2=1.6 Гц; 2.75 м.д., J=18 Гц), трех NH-протонов (9.26, 10.2, 11.4 м.д.), ароматического кольца (6.83 м.д., д, J=8.0 Гц; 7.07 м.д., д, J=8.4 Гц). О положении двойной связи в карбоцикле свидетельствует отсутствие в ЯМР ^{1}H спектре сигналов винильных протонов.

Из двух возможных направлений спироциклизации, с участием атома азота (IIIa) или серы(IIIb) реализуется первое: в спектре ЯМР ^{13}C присутствует слабопольный сигнал атома углерода группы C=S (176 м.д.), сигнал четвертичного атома углерода C^5 (70.1 м.д.) (по данным спектра HSQC).

Полученные данные создают перспективу синтеза на основе оксоциклогександикарбоксилатов спироциклических систем.

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 4,4'-БИПИРИДИЛА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Нодова Е.Л., Шастова Н.А. [(1)], *Чувашлев А.С.* [(2)], *Крыльский Д.В.*
Научно-исследовательский институт прикладной акустики
141981, Московская обл., г. Дубна, ул. 9 Мая, д. 7а
[(1)]Международный университет природы, общества и человека «Дубна»
141981, Московская обл., г. Дубна, ул. Университетская, д. 19
[(2)] Воронежский государственный университет
394000, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

N,N’-замещенные 4,4’-бипиридины (виологены) представляют интерес благодаря наличию электрохромных свойств. Под электрохромизмом понимают обратимое изменение цвета материала при электрохимическом окислении или восстановлении.

Новые гетарилзамещенные бипиридины 2, 3 получены путем вовлечения в реакцию Цинке гетероциклических аминов, таких как аминопиразол и аминотриазол. Прямым алкилированием пиридинового азота хлорметилтриазиновым производным получены соответствующие продукты 4.