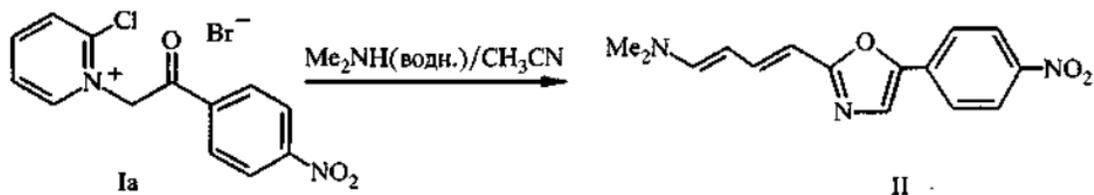


НЕОЖИДАННАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛИ ПИРИДИНИЯ В ОКСАЗОЛ

Соли N-(ацилалкил)-2-галогенпиридиния (I) широко используются в синтезе азолопиридинов с мостиковым атомом азота. В частности, хорошо известно образование имидазо[1,2-*a*]пиридинов и их N-алкил(арил)производных при реакции солей I с аммиаком и первичными алифатическими [1, 2] или ароматическими [1] аминами. Под действием третичных аминов катионы I претерпевают енолизацию и внутримолекулярную циклизацию с образованием катионов оксазоло[3,2-*a*]пиридиния [3]. Реакции солей I со вторичными аминами не известны.

Нами найдено, что в реакции с насыщенным водным раствором диметиламина 1-(*n*-нитрофенацил)-2-хлорпиридиний бромид (Ia) подвергается весьма необычной рециклизации с образованием 4-диметиламино-1-[5-(*n*-нитрофенил)оксазолил-2]бутадиена-1,3 (II):



Реакция протекает при кипячении реагентов в ацетонитриле. Соль Ia (2 ммоль) суспендируют в 50 мл ацетонитрила, добавляют избыток насыщенного водного раствора диметиламина (3 мл) и кипятят 3 ч. Раствор становится гомогенным и приобретает темно-вишневую окраску. После охлаждения смесь выливают в воду и отфильтровывают темно-фиолетовые кристаллы бутадиена II (0,34 г, 60%), не требующие дополнительной очистки. $T_{пл}$ 184...186 °С. Найдено, %: С 63,79; Н 5,72. $C_{15}H_{15}N_3O_3$. Вычислено, %: С 63,16; Н 5,26. Масс-спектр, m/z (%): 285 (32, M^+), 241 (100, $M^+ - NMe_2$), 195 (56). Спектр ПМР ($CDCl_3$, 400 МГц): 8,2...7,7 (4H, м, 5-*n*-NO₂Ph); 7,47 (1H, с, Н-оксазоллил); 7,28 (1H, д, д, $J_{23} = 11,3$, $J_{34} = 15,1$ Гц, 3-Н); 6,64 (1H, д, $J_{12} = 12,2$ Гц, 1-Н); 5,97 (1H, д, $J_{34} = 15,1$ Гц, 4-Н); 5,20 (1H, д, д, $J_{12} = 12,1$, $J_{23} = 11,3$ Гц, 2-Н); 2,89 м. д. (3H, с, 1-NMe₂).

Данные элементного анализа и масс-спектра соединения II свидетельствуют об отщеплении молекул HCl и HBr от молекулы исходной соли Ia и присоединении молекулы диметиламина. Наиболее интенсивный пик в масс-спектре продукта реакции соответствует отщеплению группы NMe₂, что характерно и для других 1-амино-4-(оксазоллил-2)бутадиенов [4, 5]. В спектре ПМР соединения II наблюдается единственный сигнал диметиламиногруппы в области алифатических протонов, слабopольный синглет протона оксазольного ядра, стандартный мультиплет *n*-нитрофенильного остатка и характерный набор сигналов протонов бутадиенового фрагмента. Значения КССВ сигналов бутадиеновых протонов (см. [5, 6]) свидетельствуют, что полученный бутадиен II является 1*E*,3*E*-стереоизомером.

Мало вероятно, чтобы для найденной трансформации стадия раскрытия пиридинового ядра предшествовала формированию оксазольного цикла. По-видимому, первоначально происходит енолизация феноцильного остатка у атома азота молекулы Ia и замыкание оксазольного цикла, т. е. промежуточно образуется бициклическая система оксазоло[3,2-*a*]пиридиния. (Именно так протекает реакция солей I с третичными аминами [3].) Лишь затем происходит размыкание пиридиниевого фрагмента бицикла под действием диметиламина. Подобное раскрытие шестичленного цикла весьма типично для реакций катиона оксазоло[3,2-*a*]пиридиния [4, 5] и его гетероаналогов [6] со вторичными аминами. Обнаруженный метод синтеза производных оксазола из солей пиридиния не имеет precedентов и литературных аналогов, а «структурный дизайн» реакции (согласно топологической классификации рециклизаций [7]) относится к весьма нетривиальному классу 562-(*a,e*). Границы применимости найденного превращения достаточно широки и послужат предметом отдельного сообщения.

Авторы признательны фонду РФФИ (грант 96-03-32953) за финансирование работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bradsher C. K., Brandau R. D., Boilek J. E., Hough T. L. // J. Org. Chem. — 1969. — Vol. 34. — P. 2129.
2. Katritzky A. R., Zia A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1982. — N 11. — P. 131.
3. Pauls H., Krohnke F. // Chem. Ber. — 1976. — Bd 109. — S. 3653.
4. Babaev E. V., Efimov A. V., Maiboroda D. A., Jug K. // Ann. (Europ. J. Org. Chem.). — 1998. — Vol. 1. — P. 193.
5. Maiboroda D. A., Babaev E. B., Гончаренко Л. В. // Хим.-фарм. журн. — 1998. — (в печати).
6. Hajos Gy., Messmer A. // J. Heterocycl. Chem. — 1984. — Vol. 21. — P. 809.
7. Babaev E. V., Lushnikov D. E., Zefirov N. S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 2416.

Е. В. Бабаев, А. А. Цисевич

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: babaev@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 06.02.98

ХГС. — 1998. — № 2 — С. 278.