

характеристические частоты 1745 и 1805 см^{-1} , по-видимому, характерные для этого мезоинного гетероцикла.

В условиях, исключающих доступ влаги, к Na соли 3,5-диметилпиразола, полученной из 2,4 г (0,025 моль) 3,5-диметилпиразола и 0,6 г (0,025 моль) гидрида натрия в 40 мл абсолютного эфира, при охлаждении и размешивании добавляют по каплям раствор 3,55 г (0,025 моль) хлорсульфонилоцианата в 20 мл абсолютного эфира, затем нагревают при кипении 30 мин, охлаждают, отфильтровывают смесь хлористого натрия и продукта реакции, по возможности избегая контакта с воздухом. Бесцветный порошок нагревают в 50 мл абсолютного ацетонитрила до кипения 10 мин. Горячую смесь отфильтровывают через стеклянный фильтр от хлористого натрия, фильтрат упаривают без доступа влаги. В остатке 5,0 г (выход количественный) светло-желтого густого масла, превращающегося в порошок при растирании под абсолютным эфиром на холоду.

УФ спектр (абсолютный спирт): λ_{max} 218, 248 нм, $\lg \epsilon$ 3,73, 3,43; (абсолютный ацетонитрил): λ_{max} 218, 249 нм, $\lg \epsilon$ 3,86, 3,51; Specord M-40. ИК спектр (абсолютный ацетонитрил): 1150, 1290, 1630, 1745, 1805 см^{-1} ; Perkin-Elmer 577. Спектр ПМР (абсолютный CD_3CN): 2,05 и 2,21 м. д. (группы CH_3); 5,97 м. д. (4-H); Tesla BS-497 (100 МГц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ollis W. D., Ramschen C. A. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1976. — Vol. 19. — P. 1.
2. Karadi S., Amato J. S. // Heterocycles. — 1979. — Vol. 12, N 6. — P. 815.

И. И. Грандберг, Н. Л. Нам

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550

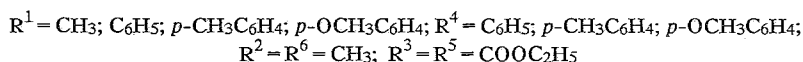
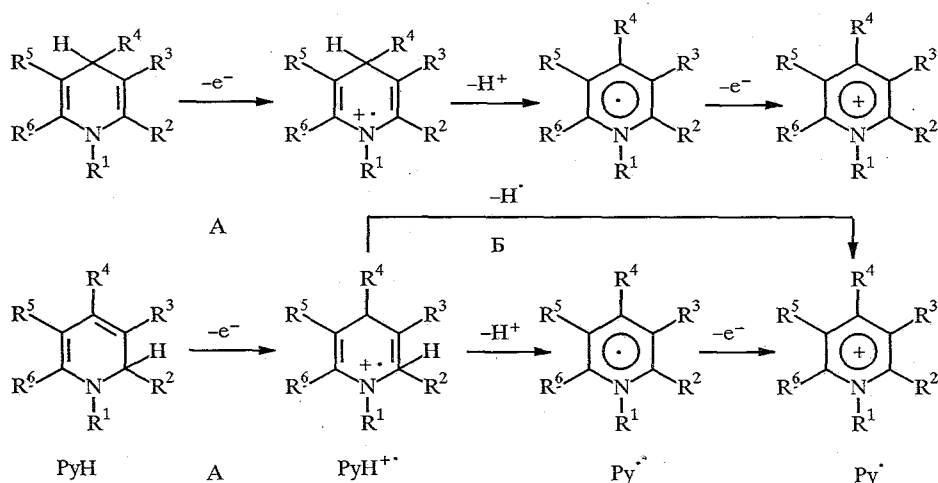
Поступило в редакцию 07.10.93

ХГС. — 1994. — № 1. — С. 134.

ДВА ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,2-ДИГИДРОПИРИДИНОВ

Для объяснения механизма двухэлектронного окисления производных 1,4-дигидропиридина в химических и фотохимических реакциях предложены три возможных варианта протекания процесса: а) одностадийный механизм гидридного переноса (отщепление H^-); б) двухстадийный механизм (e^- , H^+ или H^+ , e^-) и в) трехстадийный механизм (e^- , H^+ , e^- ; или e^- , e^- , H^+ ; или H^+ , e^- , e^-) [1—5].

При электрохимическом окислении N-замещенных 1,4-дигидропиридинов и 1,2-дигидропиридинов дискутировался в основном третий вариант (точнее, его первый подвариант) — отщепление электрона с образованием более или менее устойчивого катион-радикала, который затем путем последующего отщепления протона и электрона окисляется до соответствующей пиридиниевой соли [6, 7]. Применение метода вольтамперометрии вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) позволило, по крайней мере в случае 2,6-диметил-3,5-диалкокскарбонилпроизводных 1,2-дигидропиридина, дифференцировать протекание электроокисления по механизмам А и Б (см. схему).



Рассмотрение конкретных вольтамперных кривых на дисковом и кольцевом электродах в сочетании с теорией ВДЭК (реакция электроокисления, продукт которой быстро исчезает в ходе гомогенной химической реакции первого порядка) при различных температурах в интервале от +20 до -30 °С привело к выводу о том, что во всех случаях электроокисления 3,5-диалкоксикарбонил-1,4- и 1,2-дигидропиридинов определяющей является стадия образования катион-радикала. При комнатных температурах катион-радикал подвергается преимущественно депротонизации в Py[•] с последующим его окислением, при пониженных же температурах (т. е. с увеличением стабильности катион-радикала) преобладает окисление путем выброса H[•], без образования Py[•]. Эта закономерность экспериментально установлена для замещенных 1,2-дигидропиридинов, в то время как большинство изученных нами катион-радикалов 1,4-дигидропиридинов слишком неустойчивы, чтобы с использованием ВДЭК измерить время их жизни. Представляется, что их электроокисление протекает лишь с депротонизацией катион-радикала и отщеплением электрона. Экспериментально измеренное время жизни первично образовавшихся катион-радикалов 1,2-дигидропиридинов линейно коррелирует с количеством частиц, окисляющихся по механизму Б. Так, в случае производных 1,2-дигидропиридинов (R¹ = CH₃; R⁴ = *p*-CH₃OC₆H₄) при 20 °С катион-радикал преимущественно депротонируется с образованием Py[•] для 75% всех образующихся катион-радикалов, в то время как оставшиеся 25% превращаются в конечный продукт Py^{•+} без переноса второго электрона, т. е. путем выброса H[•]. При -30 °С депротонируется для того же соединения только 35% PyH^{•+}, а 65% превращается в Py^{•+} путем прямого химического превращения. Во всех случаях количество образовавшегося Py^{•+} соответствует количеству частиц PyH, вступающих в электрохимическую реакцию.

Методика электрохимического эксперимента и общий вид типичных кинетических кривых, используемых для расчетов, приведены в работе [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meijer L. H. P., van Niel J. C. G., Pandit U. K. // *Tetrahedron*. — 1984. — Vol. 40. — P. 5185.
2. Meijer L. H. P., Pandit U. K. // *Tetrahedron*. — 1985. — Vol. 41. — P. 472.
3. Chipman D. H., Yaniv R., van Eikeren P. // *JACS*. — 1980. — Vol. 102. — P. 3244.
4. Powell M. F., Wu J. C., Bruice T. C. // *JACS*. — 1984. — Vol. 106. — P. 3850.
5. Taraban M. B., Kruppa A. I., Polyakov N. E., Leshina T. V., Lusia V., Muceniece D., Duburs G. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* — 1993. — Vol. 73. — P. 159.

6. Stradins J., Ogle J., Kadysh V., Bauman L., Gavars R., Lusi V. // J. Electroanal. Chem. — 1987. — Vol. 226. — P. 103.
7. Огле Я. В., Баумане Л. Х., Гавар Р. А., Кадыш В. П., Страдынь Я. П., Лусис В. К., Муцениеце Д. Х., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1984. — № 5. — С. 651.
8. Ogle J., Stradins J., Bauman L. // Electrochim. Acta. — 1994. — Vol. 39. — P. 73.

Я. Страдынь, Я. Огле, Г. Дубурс

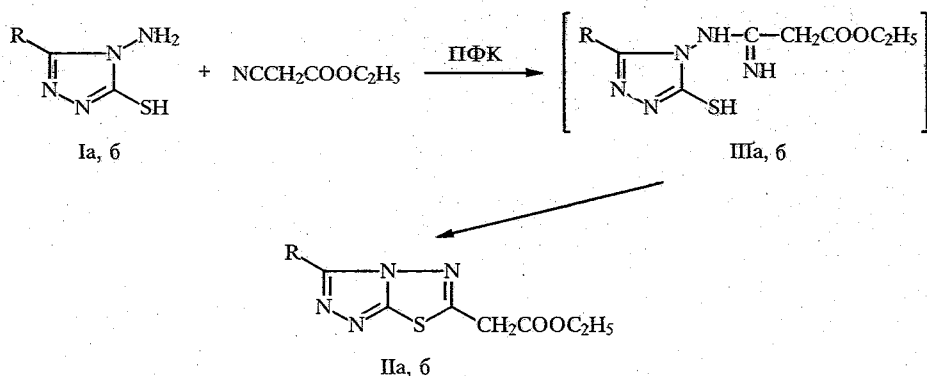
Латвийский институт органического синтеза, Riga LV-1006

Поступило в редакцию 04.03.94

ХГС. — 1994. — № 1. — С. 135.

РЕАКЦИЯ ЦИАНУКСУСНОГО ЭФИРА С 4-АМИНО-3-МЕРКАПТО-5R-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Традиционные пути гетероциклизации с введением алкилокси-карбонилметильных групп основаны на использовании циануксусного эфира [1, 2]. Недавно предложен сравнительно простой метод конструирования гетероциклов на примере 7-метил-5-оксо-2-этоксикарбонилметил-5Н-1,3,4-тиадиазола [3, 2-а] пиримидина — взаимодействие тиосемикарбазида с циануксусным и ацетоксусным эфирами в среде ПФК [3]. С целью изучения возможностей указанного метода исследована реакция 4-амино-3-меркапто-5R-1,2,4-триазолов (Ia,б) с циануксусным эфиром. Продуктом реакции оказались 2-этоксикарбонилметил-5R-1,2,4-триазоло [3, 4-б] 1,3,4-тиадиазола (IIa,б).



I—III a R = CH₃, б R = C₂H₅

Образованию продуктов II, по-видимому, предшествует присоединение цианогруппы циануксусного эфира к аминогруппе триазола I с переходом в промежуточное соединение (III), которое далее циклизуется. Для получения соединений IIa,б смесь 0,01 моль циануксусного эфира, 0,01 моль триазола Ia,б и 10 г ПФК выдерживают при перемешивании на кипящей водяной бане 3...4 ч, далее охлаждают, разбавляют 100 мл воды и продукт реакции экстрагируют хлороформом (3 × 20 мл).