

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galons H., Girardeau J.-F., Combet Farnoux C., Miocque M. // J. Heterocycl. Chem. — 1981. — Vol. 18. — P. 561.
2. Будылин В. А., Кост А. Н., Матвеева Е. Д. // ХГС. — 1972. — № 1. — С. 55.
3. Суворов Н. Н., Смушкевич Ю. И., Вележева В. С., Рожков В. С., Симаков С. В. // ХГС. — 1976. — № 2. — С. 191.
4. Hutton J., Waters W. A. // J. Chem. Soc. — 1965. — P. 4253.

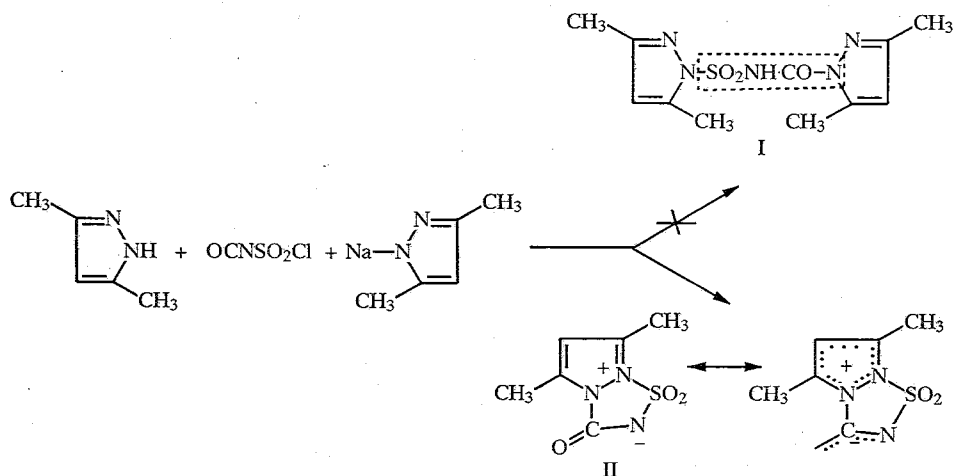
Г. П. Токмаков, И. И. Грандберг

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

Поступило в редакцию 10.01.94

НОВЫЙ ТИП МЕЗОИОННОГО БИЦИКЛИЧЕСКОГО ГЕТЕРОЦИКЛА НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛА

При попытке получения соединения I взаимодействием натриевой соли 3,5-диметилпиразола с хлорсульфонилоцианатом с целью выхода к сульфонилмочевине, содержащей пиразольные циклы, мы обнаружили, что вне зависимости от соотношения реагентов процесс идет только с образованием мезоинного гетероцикла II нового типа [1].



Соединение II — мезоинный 3,5-диметилпиразолий[1,2-*b*]1,2,3,5-тетриазол-1,1-диоксид-4-кетоаминид-5 представляет собой чрезвычайно гигроскопичный, быстро гидролизующийся порошок, немного растворимый в абсолютном бензоле, хорошо — в абсолютном ацетонитриле, нерастворимый в эфире, гексане. С учетом того, что элементный анализ на С, Н, N, S дает удовлетворительные результаты по всем элементам и что изоцианатная группа в реакции с NH группой значительно активнее хлорсульфонильной [2], какие-либо структуры для II, кроме приведенной выше, представляются маловероятными. Спектр ПМР однозначно определяет, что метильные группы пиразола стали неэквивалентными, а в ИК спектре появились новые

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) гидроксида 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-диалкоксихарбонилпроизводных 1,2-дигидропиридина, дифференцировать протекание электроокисления по механизмам А и Б (см. схему).