

Синтез изомерных N – ацетилгексагидроиндазолов.

Варшаломидзе Инга Эдуардовна¹

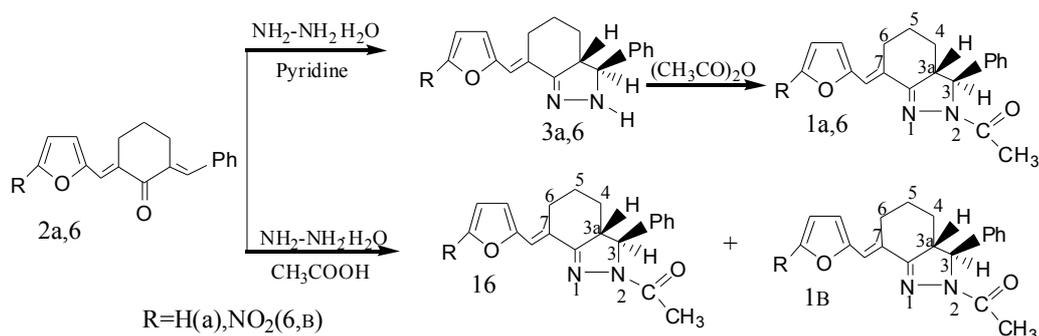
студентка

Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
Россия

E-mail: vie21@mail.ru

Неослабевающее внимание к гексагидроиндазолам связано с проблемами их теоретической химии и возможностями практического применения (люминесцентные свойства, биологическая активность и др.). Стереохимия гексагидроиндазолов – аддуктов кросс – сопряженных диенонов с гидразинами часто зависит от условий конденсации: в основной среде образуются транс – изомеры, кислая среда способствует возникновению цис – форм [1,2].

Нами изучена стереохимия 2–ацетил–3–фенил–7–фурил(5–нитрофурил) метилгексагидроиндазолов 1а–в, полученных различными путями и в различных условиях. Реакция E,E – диенонов 2 с гидразингидратом при соотношении 1:5 протекает региоспецифично с образованием гексагидроиндазолов 3 транс – конфигурации. При ацилировании последних уксусным ангидридом в среде пиридина образуются соответствующие N – ацетилпроизводные 1а, 1б с сохранением транс – конфигурации исходных NH – систем. Особенностью трехкомпонентного синтеза (диенон, гидразин, уксусная кислота в соотношении 1:5:100) является образование смеси цис– и транс– изомеров 1б и 1в (1:1 по данным ЯМР ¹H спектров). Эту реакцию удалось осуществить лишь на примере диенона 2б, его аналог 2а осмолялся из–за ацидофобности фуранового цикла.



Образование транс – изомеров 1а и 1б предопределено строением исходных соединений 3. В кислой среде, вероятно, происходит протонирование одной из этиленовых связей субстрата 2б с образованием карбкатиона, для которого атака нуклеофила равновероятна с обеих сторон, что и приводит к цис– и транс– формам.

Стереохимия изучаемых соединений определена с помощью ¹H ЯМР спектров (соед. 1-3) и РСА (соед. 2а). В спектрах ЯМР ¹H транс– гексагидроиндазолов 1а,б наблюдаются сигналы протонов H³(4,83-4,91 м.д.), H^{3a}(3,17-3,34 м.д.) с J_{3,3a}=9,5-10 Гц и протона H^{4a} (1,51-1,54 м.д.). В спектре цис – изомера 1в сигналы H³ (5,64 м.д.) и H^{3a} (3,80 м.д.) с J_{3,3a}=11,4 Гц смещены в слабое поле, а сигнал H^{4a} в сильное поле (0,75 м.д.).

Среди синтезированных веществ выделены нитрофурилсодержащие гексагидроиндазолы, обладающие антистафилококковой активностью.

Литература

1.Гелла И.М., Амаду Р. Я., Орлов В.Д., Вестник Харьков. нац. ун-та, Химия, 2001, 30, 7, 103.

2. Голиков А.Г., Бугаев А.А., Кривенько А.П., Солодовников С.Ф., Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, 2005, 48, 9, 44.

¹ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Кривенько А.П. за помощь в подготовке тезисов.