

РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСАЛЯ С ФЕНИЛИЗО(ТИО)ЦИАНАТАМИ

© 2021 г. Л. К. Кибардина, А. В. Трифонов*, А. Б. Добрынин, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия
e-mail: alexey.trifonov@iopc.ru

Поступило в Редакцию 28 мая 2021 г.

После доработки 22 июня 2021 г.

Принято к печати 23 июня 2021 г.

Взаимодействие фенилизоцианата с пиридоксалем протекает с участием гидроксиметильной и фенольной групп с образованием нового дикарбаматного производного. Реакции азометинов пиридоксаля, 1-этоксифуропиридина с фенилизо(тио)цианатами в зависимости от строения и соотношения исходных реагентов приводят к образованию неизвестных ранее моно-, ди- или три(тио)карбаматных производных. В реакции имидазолидинового производного пиридоксаля с фенилизоцианатом образуются этандиилбисмочевина и свободный пиридоксаль.

Ключевые слова: пиридоксаль, азометины, карбаматы, фенилизоцианат, фуропиридин, имидазолидин

DOI: 10.31857/S0044460X21080011

Важное направление современной органической химии – целенаправленное создание новых типов лекарственных средств путем функционализации известных природных и синтетических биологически активных веществ. Природное соединение витамин В₆, в частности, одна из его активных форм – пиридоксаль, имеет в составе несколько функциональных групп (альдегидную, фенольную, гидроксиметильную), а также пиридиновый атом азота, что создает предпосылки для модификации. С момента синтетического получения витамина В₆ ведутся работы по его функционализации. С использованием реакции Шиффа получен широкий круг иминов на основе пиридоксаля и алифатических, ароматических, гетероциклических аминов и аминокислот [1–6]. Последние исследования показали, что пиридоксаль может быть активным алкилирующим агентом в реакциях с ароматическими, гетероциклическими, псевдоароматическими соединениями [7, 8]. К настоящему времени известны реакции альдегидной группы, пиридинового атома азота, фенольного гидроксила [9, 10], и реакции гидроксиметильной группы,

приводящие к образованию пиридоксаль-5-фосфата и алкокси(амино)фуропиридинов [11–13]. Для иминов пиридоксаля отсутствуют данные об образовании фуранового цикла, но, как мы полагаем, гидроксиметильная группа может участвовать в реакциях с электрофильными реагентами.

Нами исследована возможность функционализации гидроксиметильной группы в пиридоксале, азометинах пиридоксаля, имидазолидиновых производных пиридоксаля, а также 1-этоксифуропиридина в реакциях с фенилизо(тио)цианатами. Взаимодействие азометинов пиридоксаля **1a–d** с фенилизоцианатом протекает в мягких условиях (в бензоле, при непродолжительном нагревании) и приводит к образованию иминокрбаматов **2a–d** с выходом 70–95% (схема 1). Азометин **1e** в реакции с фенилизотиоцианатом образует фенилкарбамотиоат **2e**.

Структура соединения **2b** подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Соединение **2b** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$. Длины связей

Схема 1.

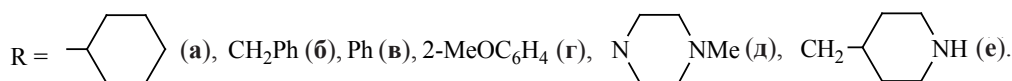
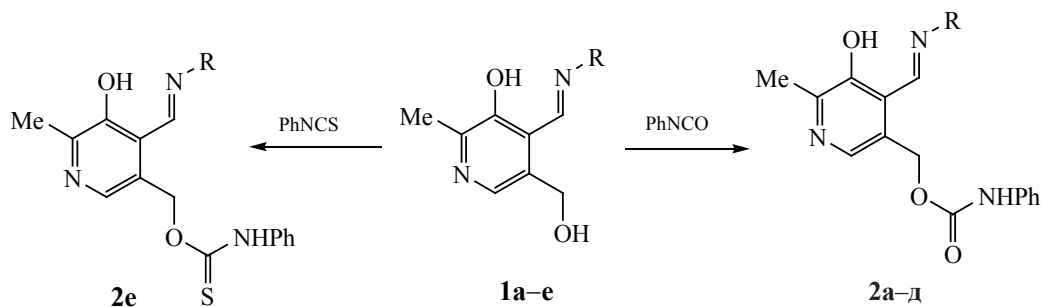
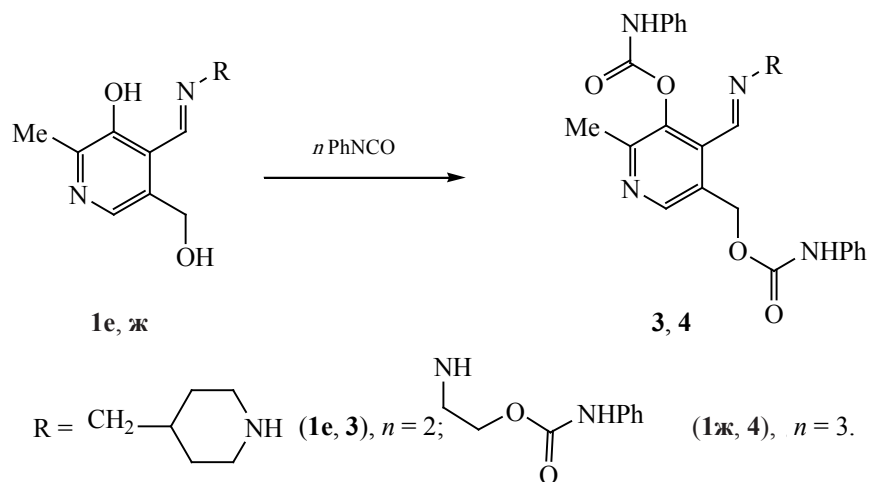


Схема 2.



находятся в пределах стандартных значений для аналогичных соединений, кроме связи C⁵-C⁶: ее длина составляет 1.38(1) Å при среднем размере связи 1.405 Å. Валентный угол C⁵C⁶N¹ 123.8(8)°

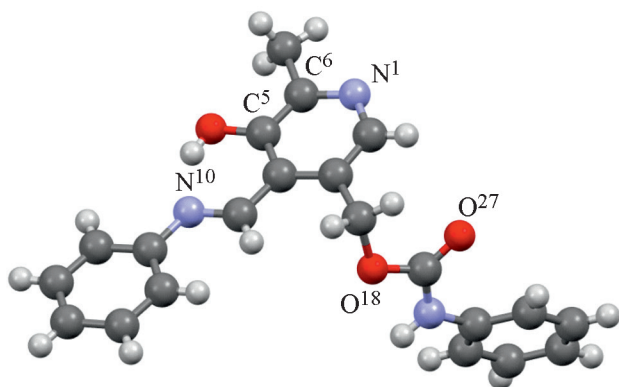


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **2в** в кристалле.

немного увеличен против стандартного значения 120°. Пиридиновое и бензольное кольца в пиридоксальфенилиминном фрагменте лежат почти в одной плоскости (угол между плоскостями 4.60°), а бензольное кольцо в карбаматном фрагменте расположено почти ортогонально к пиридиновому (угол между плоскостями 76.84°).

Использование двойного количества фенилизотиоцианата в реакции с имином **1e** приводит к образованию дикарбаматного производного **3**. При взаимодействии имина **1ж** с фенилизотиоцианатом образуется трикарбаматное производное **4** (схема 2).

При введении в реакцию с азометином **1e** фенилизотиоцианата даже при длительном нагревании взаимодействие протекает только с участием гидроксиметильной группы с образованием тиокарбамата **5** с выходом 95% (схема 3).

Схема 3.

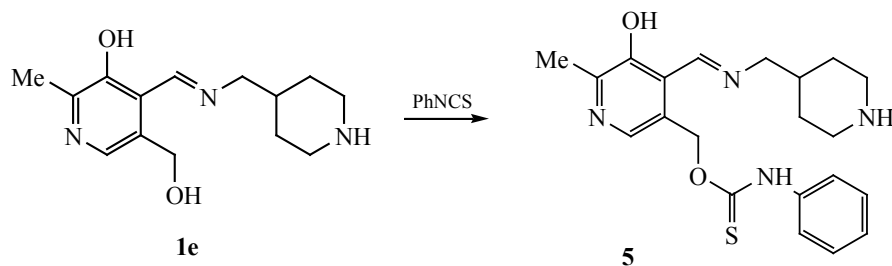
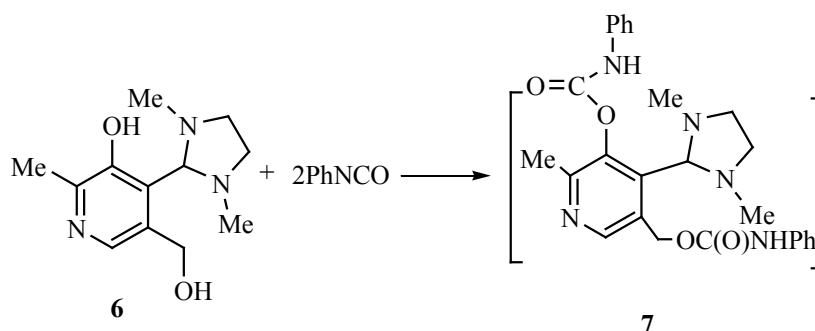


Схема 4.



Ранее было описано использование имидазольной защиты при синтезе пиридоксаль-5-фосфата [14]. Нами исследовано поведение имидазольных производных пиридоксала в реакциях с фенилизотиоцианатом. Можно было ожидать, что после снятия аминальной защиты возможна регенерация альдегидной группы. Однако результат реакции оказался неожиданным. Взаимодействие соединения **6** с двойным количеством фенилизотиоцианата протекает с первоначальным образованием соединения **7**, что было подтверждено спектрально и методом масс-спектрометрии MALDI TOF (m/z 476 $[M + H]^+$).

Выделить соединение **7** в индивидуальном состоянии не удалось, так как в процессе реакции оно разрушается с образованием этандиилбисмочевины **8**, выпадающей в осадок (схема 4). Фильтрат, согласно данным ЯМР ^1H и масс-спектрометрии MALDI TOF, представляет собой смесь

образовавшейся в результате распада интермедиата **7** полуацетальной формы пиридоксала **9**, идентифицированной по данным спектра ЯМР ^1H , и небольшого количества продукта взаимодействия с ним фенилизотиоцианата (в соотношении 1:2).

Для выяснения природы этих соединений мы провели реакцию пиридоксала с фенилизотиоцианатом при длительном кипячении смеси исходных реагентов в бензоле. Соединение **11** было выделено в индивидуальном виде (схема 5).

В ИК спектре карбамата **11** имеются полосы поглощения при 1727 и 1749 см^{-1} , соответствующие двум карбонильным группам, а также полоса поглощения 3329 см^{-1} (N–H). В спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы, подтверждающие предложенную структуру.

Таким образом, при взаимодействии пиридоксала с фенилизотиоцианатом образуется дикарбаматное производное с сохранением альдегидной группы.

Схема 5.

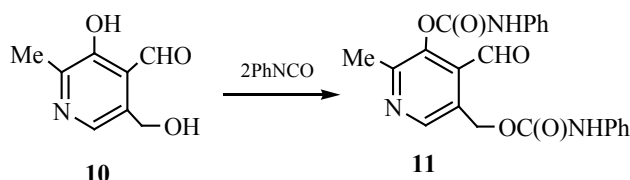
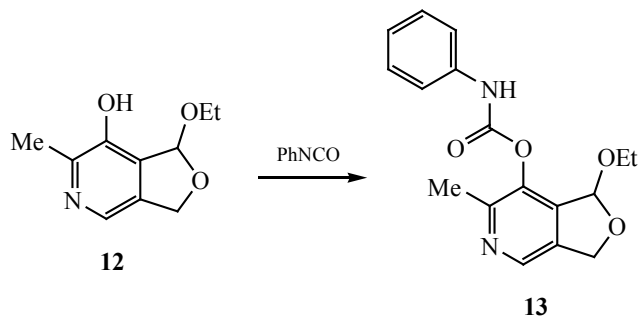


Схема 6.



Возможность реакции по фенольной гидроксильной группе была показана на примере 1-этоксифуропиридина **12**. Его взаимодействие с фенилизоцианатом протекает с участием фенольной группы и приводит к образованию карбамата **13** (схема 6).

Таким образом, взаимодействие пиридоксала и его производных с фенилизо(тио)цианатами протекает, в зависимости от строения исходных реагентов, с участием гидроксиметильной и/или фенольной групп с образованием соответствующих карбаматов, тиокарбаматов, мочевины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Tensor-27 Bruker в интервале 400–3600 cm^{-1} в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C получены на приборе Avance 400 с рабочими частотами 399.93, 100.61 МГц соответственно относительно сигнала остаточных протонов или углерода растворителя. Масс-спектры MALDI-TOF получены на приборе Ultraflex III TOF/TOF Bruker (матрица – *n*-нитроанилин). Элементный анализ выполнен на приборе EuroVector-3000 (C, H, N).

Рентгеноструктурный анализ. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker Каппа АРЕХ II CCD [графитовый монохроматор,

$\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ 0.71073 Å, ω -сканирование], $2\theta < 52^\circ$, R_{int} 0.516. Кристаллографические данные: кристаллы соединения **2в** ($\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$, M 361.39) моноклинные. При 100 К получены следующие параметры ячейки: a 9.989(4), b 5.1196(19), c 33.408(14) Å, β 93.126(17)°, V 1705.9(12) Å³, Z 4, пространственная группа $P2_1/n$, $d_{\text{выч}}$ 1.407 г/см³, μ 0.096 мм⁻¹, $F(000)$ 760. Было измерено 14237 отражений, из них 3349 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 904, окончательные значения факторов расхожимости R 0.1111, wR_2 0.2744, GOF 0.97, число определяемых параметров 234.

Учет поглощения проводили с использованием программы SADABS [15]. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [16] и уточнена сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [17]. Все водородные атомы помещены в вычисленные положения, которые уточнялись по модели *наездики*. Все расчеты выполнены с использованием программ WinGX [18] и АРЕХ2 [19]. Кристаллографические данные структуры **2в** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 2096565).

Используемые в качестве исходных реагентов 1-этоксифуропиридин, азометины и имидазоли-

дины пиридоксалия синтезированы по известным методикам [11, 20, 21].

Общая методика синтеза соединений 2а–е, 3, 4, 5, 8, 13. Смесь реагентов в бензоле кипятили 2–5 ч. Образовавшийся осадок отделяли, промывали этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, затем сушили в вакууме.

{(E)-(5-Гидрокси-6-метил-4-[(циклогексил-имино)метил]пиридин-3-ил)метил}фенилкарбамат (2а). Соотношение исходных реагентов 1:1. Выход 87%, т. пл. 173–175°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3181 (N–H), 1733 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.29 т (1H, CH_2 , J 1.8), 1.37 к (2H, CH_2 , J 11.7), 1.50 к (2H, CH_2 , J 9.8), 1.60 д. д (1H, CH_2 , J 8.0), 1.74 д. д (1H, CH_2 , J 9.0), 1.83 д (1H, CH_2 , J 12.0), 2.40 с (3H, Me), 3.49 уш. с (1H, CH), 5.35 с (2H, CH_2O), 6.99 т (1H, Ph, J 7.4), 7.27 т (2H, Ph, J 7.8), 7.45 д (2H, Ph, J 6.4), 8.01 с (1H, CH_{py}), 8.93 с (1H, CH=N), 9.70 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 368 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 68.64; H 6.86; N 11.42. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.66; H 6.81; N 11.44.

{(E)-(4-[(Бензилимино)метил]-5-гидрокси-6-метилпиридин-3-ил)метил}фенилкарбамат (2б). Соотношение исходных реагентов 1:1. Выход 95%, т. пл. 168–170°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3351 (N–H), 1730 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.41 с (3H, Me), 4.94 с (2H, CH_2), 5.40 с (2H, CH_2O), 7.01 т (1H, Ph, J 7.3), 7.10 к (1H, Ph, J 7.7), 7.17 д. д (1H, Ph, J 15.5, 8.1), 7.30 м (4H, Ph), 7.49 м (3H, Ph) 8.08 с (1H, CH_{py}), 9.12 с (1H, CH=N), 9.76 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 376 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 69.99; H 5.48; N 10.86. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.40; H 5.60; N 11.20.

{(E)-(5-Гидрокси-6-метил-4-[(фенилимино)-метил]пиридин-3-ил)метил}фенилкарбамат (2в). Соотношение исходных реагентов 1:1. Выход 95%, т. пл. 152–153°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3353 (N–H), 1703 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.45 с (3H, Me), 5.52 с (2H, CH_2O), 6.98 т (1H, Ph, J 7.3), 7.27 д. д (3H, Ph, J 16.2, 8.3), 7.39 т (1H, Ph, J 7.3), 7.42–7.47 м (2H, Ph), 7.50 т (2H, Ph, J 7.7), 7.56 д (2H, Ph, J 7.7), 8.15 с (1H, CH_{py}), 9.22 с (1H, CH=N), 9.72 с (1H, NH), 14.11 с (1H, OH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 362 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 69.79; H 5.50; N 11.68. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.80; H 5.86; N 11.63.

{(E)-(5-Гидрокси-6-метил-4-[(2-метокси-фенил)иминометил]пиридин-3-ил)метил}фенилкарбамат (2г). Соотношение исходных реагентов 1:1. Выход 87%, т. пл. 182°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3242 (N–H), 1730 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 с (3H, Me), 3.90 с (3H, Me), 5.50 с (2H, CH_2O), 6.99 т (1H, Ph, J 7.3), 7.05 т (1H, Ph, J 7.8), 7.19 д (1H, Ph, J 8.1), 7.27 т (2H, Ph, J 7.7), 7.38 т (1H, Ph, J 7.8), 7.45 д (2H, Ph, J 8.1), 7.60 д (1H, Ph, J 7.7), 8.10 с (1H, CH_{py}), 9.25 с (1H, CH=N), 9.73 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 392 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 67.51; H 5.41; N 10.74. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67.52; H 5.37; N 10.74.

{(E)-(5-Гидрокси-6-метил-4-[(4-метилпиперазин-1-ил)иминометил]пиридин-3-ил)метил}фенилкарбамат (2д). Соотношение исходных реагентов 1:1. Выход 71%, т. пл. 201°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1731 (C=O), 3186 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.22 с (3H, Me), 2.39 с (3H, Me), 3.25 с (4H, 2

CH_2), 5.34 с (2H, CH_2O), 7.00 т (1H, Ph, J 5.4), 7.28 уш. с (2H, Ph), 7.45 уш. с (2H, Ph), 7.95 с (1H, CH_{py}), 8.02 с (1H, CH=N), 9.69 с (1H, NH), 12.05 с (1H, OH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 384 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 62.65; H 6.57; N 18.26. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: C 62.66; H 6.52; N 18.27.

O-{(E)-(5-Гидрокси-6-метил-4-[(пиперидин-4-илметил)иминометил]пиридин-3-ил)метил}фенилкарбамотиоат (2е). Соотношение исходных реагентов 1:1. Выход 93%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3245 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.32 к. д (2H, CH_2 , J 12.9, 3.6 Гц), 1.77 д (2H, CH_2 , J 11.9 Гц), 2.01 м (1H, CH), 2.40 с (3H, CH_3), 3.10 т (2H, CH_2 , J 12.0 Гц), 3.65 д (2H, CH_2 , J 6.3 Гц), 4.67 с (2H, CH_2O), 4.78 с (2H, CH_2 , J 13.2 Гц), 7.10 м (1H, Ph), 7.29 м (4H, Ph) 7.91 с (1H, CH), 8.91 с (1H, CH=N), 9.25 с (1H, NH), 9.72 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 421 [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 63.29; H 6.58; N 14.06; S 8.04. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 63.47; H 6.30; N 14.11, S 8.05.

{(E)-(6-Метил-4-[(пиперидин-4-илметил)-иминометил]-5-[(фенилкарбамоил)окси]пиридин-3-ил)метил}фенилкарбамат (3). Соотношение исходных реагентов 1:2. Выход 66%, т. пл.

180°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3323 (N–H), 1725 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.23 м (2H, CH_2), 1.72 д (2H, CH_2 , J 12.6), 1.89 м (1H, CH), 2.42 с (3H, Me), 2.80 т (2H, CH_2 , J 12.6), 3.36 м (2H, CH_2), 3.66 д (2H, CH_2 , J 6.4), 4.16 д (1H, NH, J 13.1), 5.36 с (2H, CH_2O), 7.28 м (4H, Ph), 7.45 м (6H, Ph), 8.03 с (1H, CH_{py}), 8.45 с (1H, CH=N), 8.93 с (1H, NH), 9.72 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 502 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 67.15; H 6.12; N 13.58. $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67.05; H 6.23; N 13.96.

{(E)-(6-Метил-5-[(фенилкарбамоил)окси]-4-[(2-(фенилкарбамоилокси)этил)гидразинил-иденметил]пиридин-3-ил)метил}фенилкарбамат (4). Соотношение исходных реагентов 1:3. Выход 88%, т. пл. 147–149°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700, 1720, 1761, (C=O), 3204, 3288, 3353 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.56 м (11H, C_6H_{11}), 2.44 с (3H, Me), 4.35 к (2H, CH_2 , J 4.1), 4.40 к (2H, CH_2 , J 5.8), 5.49 с (2H, CH_2O), 6.99 м (6H, Ph), 7.25 м (8H, Ph), 7.56 д (1H, Ph, J 7.8), 8.14 с (1H, CH_{py}), 8.33 с (1H, CH=N), 8.94 с (1H, NH), 9.20 с (1H, NH), 9.71 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 605 [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 63.91; H 5.19; N 14.42. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6$. Вычислено, %: C 63.92; H 5.15; N 14.43.

O-[(E)-(5-Гидрокси-6-метил-4-[(пиперидин-4-илметил)иминометил]пиридин-3-ил)метил]-фенилкарбамотиоат (5). Соотношение исходных реагентов 1:2. Выход 95%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3245 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.32 к. д (2H, CH_2 , J 12.9, 3.6), 1.77 д (2H, CH_2 , J 11.9), 2.02 м (1H, NH), 2.40 с (3H, Me), 3.10 т (2H, CH_2 , J 12.0), 3.65 д (2H, CH_2 , J 6.3), 4.67 с (2H, CH_2O), 4.78 д (2H, CH_2 , J 13.2), 7.10 м (1H, Ph), 7.29 м (4H, Ph), 7.91 с (1H, CH_{py}), 8.91 с (1H, CH=N), 9.25 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 421 [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 62.93; H 6.42; N 14.25; S 7.94. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 63.29; H 6.58; N 14.06; S 8.04.

1,1'-(Этан-1,2-диил)бис(1-метил-3-фенилмочевина) (8). Соотношение исходных реагентов 1:2. Выход 46%, т. пл. 205°C [22]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3365 (N–H), 1724 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.00 с (6H, 2Me), 3.47 с (4H, 2 CH_2), 6.93 т (2H, Ph, J 7.3), 7.21 т (4H, Ph, J 7.9), 7.48 д (4H, Ph, J 7.7), 8.35 с (2H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 327 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C

66.41; H 6.61; N 17.24. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 66.24; H 6.79; N 17.17.

6-Метил-1,3-дигидрофуоро[3,4-с]пиридин-1,7-диол (9) получен после упаривания фильтрата после отделения осадка мочевины **8**. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.33 с (3H, Me), 4.87 д (1H, CH_2 , J 12.8), 5.07 д (1H, CH_2 , J 12.8), 6.45 с (1H, CH), 7.93 с (1H, CH_{py}).

2-Метил-5-[(фенилкарбамоилокси)метил]-4-формилпиридин-3-илфенилкарбамат (11). К нагретой взвеси 0.5 г (2.99 ммоль) пиридоксала в 10 мл бензола медленно прибавляли 0.71 г (5.98 ммоль) фенилизоцианата. Реакционную смесь кипятили 2 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли растворитель до получения вязкой массы, которую затем последовательно обрабатывали абсолютным этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Выход 0.51 г (43%), оранжевое твердое вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1727 (C=O), 1749 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 с (3H, CH_3), 5.52 с (2H, CH_2O), 6.98 м (2H, Ph), 7.28 т (4H, Ph, J 7.7), 7.45 д (4H, Ph, J 7.7), 8.14 с (1H, CH_{py}), 8.62 с (1H, NH), 9.20 с (1H, NH), 9.70 с (1H, CHO). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 387 [$M - \text{H}_2\text{O}$] $^+$. Найдено, %: C 65.23; H 5.06; N 10.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 65.18; H 4.72; N 10.37.

1-Этокси-6-метил-1,3-дигидрофуоро[3,4-с]пиридин-7-илфенилкарбамат (13). Соотношение исходных реагентов 1:1. Выход 94%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1749 (C=O), 3312 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.13 т (3H, Me, J 7.1), 2.38 с (3H, Me), 3.68 м (2H, CH_2), 4.93 д (1H, CH_2O , J 13.0), 5.04 д (1H, CH_2O , J 13.0), 6.27 д (1H, CH, J 1.7), 6.98 д. д (1H, Ph, J 13.6, 6.3), 7.28 т (2H, Ph, J 7.9), 7.46 д (2H, Ph, J 7.6), 7.94 с (1H, CH_{py}), 8.64 с (1H, NH). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 315 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 65.03; H 5.97; N 8.99. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 64.96; H 5.77; N 8.91.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кибардина Людмила Константиновна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6035-2118>

Трифонов Алексей Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2178-118X>

Добрынин Алексей Борисович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4912-3699>

Бурилов Александр Романович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2938-7352>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Коллективному спектро-аналитическому центру физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН» за техническую поддержку проведенных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heyl D., Luz E., Harris S.A., Folkers K. // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 3669. doi 10.1021/ja01191a038
2. Heyl D., Luz E., Harris S.A., Folkers K. // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 3429. doi 10.1021/ja01190a061
3. Heyl D., Luz E., Harris S.A., Folkers K. // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. P. 414. doi 10.1021/ja01122a038
4. Metzler D.E., Ikawa M., Snell E.E. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. P. 644. doi 10.1021/ja01632a003
5. Naskar S., Naskar S., Butcher Ray J., Chattopadhyay S.K. // Inorg. Chim. Acta. 2010. Vol. 363. N 2. P. 404. doi 10.1016/j.ica.2009.11.007
6. Correia I., Pessoa J.C., Duarte M.T., Henriques R.T., Piedade F.M., Veiros L.F., Jakusch T., Kiss T., Doermyei A., Castro M., Margarida C.A., Geraldies C.F., AVECILLA F. // Chemistry-A Eur. J. 2004. Vol. 10. N 9. P. 2301. doi 10.1002/chem.200305317
7. Kibardina L.K., Chumakova L.V., Gazizov A.S., Burilov A.R., Pudovik M.A. // Synthesis. 2015. Vol. 47. P. 721. doi 10.1055/s-0034-1378684
8. Trifonov A.V., Kibardina L.K., Dobrynin A.B., Pudovik M.A., Burilov A.R., Akhunov A.A. // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30. P. 765. doi 10.1016/j.mencom.2020.11.025
9. Кибардина Л.К., Трифонов А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Пудовик Е.М. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 552; Kibardina L.K., Burilov A.R., Pudovik M.A., Trifonov A.V., Pudovik E.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 3. P. 745. doi 10.1134/S1070363216030415
10. Багаутдинова Р.Х., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Пудовик Е.М., Добрынин А.Б. // ЖОХ. 2016. Т. 52. Вып. 6. С. 926; Bagautdinova R.K., Burilov A.R., Pudovik M.A., Dobrynin A.B., Pudovik E.M. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 6. P. 922. doi 10.1134/S1070428016060324
11. Багаутдинова Р.Х., Кибардина Л.К., Пудовик М.А., Пудовик Е.М., Бурилов А.Р., Трифонов А.В., Добрынин А.Б. // ЖОХ. 2018. Т. 54. Вып. 4. С. 577; Bagautdinova R.K., Kibardina L.K., Pudovik M.A., Trifonov A.V., Dobrynin A.B., Pudovik E.M., Burilov A.R. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 4. P. 578. doi 10.1134/S1070428018040103
12. Kibardina L.K., Trifonov A.V., Dobrynin A.B., Pudovik M.A., Burilov A.R. // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 551. doi 10.1016/j.mencom.2018.09.035
13. Nakagawa K., Yoshimura I., Sueda N., Fukawa H. // Agric. Biol. Chem. 1977. Vol. 41. P. 1431. doi 10.1271/bbb1961.41.1431
14. Hongping B., Houyuan Z. Pat. CN101525330 (A) (2009). China.
15. Sheldrick G.M. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, USA, 1997.
16. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1991. Vol. 47. P. 744. doi 10.1107/S0108767391006566.
17. Sheldrick G.M. SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, 1997.
18. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32. P. 837. doi 10.1107/S0021889899006020.
19. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
20. Кибардина Л.К., Трифонов А.В., Пудовик Е.М., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 345; Kibardina L.K., Burilov A.R., Pudovik M.A., Trifonov A.V., Pudovik E.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 2. P. 514. doi 10.1134/S1070363215020309
21. Кибардина Л.К., Трифонов А.В., Багаутдинова Р.Х., Добрынин А.Б., Пудовик Е.М., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. // ЖОХ. 2018. Т. 86. Вып. 3. С. 466; Bagautdinova R.K., Kibardina L.K., Trifonov A.V., Bagautdinova R.H., Dobrynin A.B., Pudovik E.M., Burilov A.R., Pudovik M.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 3. P. 607. doi 10.1134/S1070363216030178
22. Gerwarth U.W., Müller K.-D. // Z. anorg. allg. Chem. 1977. Bd 433. S. 261. doi 10.1002/zaac.19774330131

Reactions of Pyridoxal Derivatives with Phenyl Iso(thio)cyanates

L. K. Kibardina, A. V. Trifonov*, A. B. Dobrynin, A. R. Burirov, and M. A. Pudovik

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
“Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420088 Russia
e-mail: alexey.trifonov@iopc.ru

Received May 28, 2021; revised June 22, 2021; accepted June 23, 2021

The reaction of phenyl isocyanate with pyridoxal is carried out with the participation of hydroxymethyl and phenolic groups with the formation of dicarbamate derivatives. The reactions of pyridoxal azomethines with phenyl isocyanate, depending on the structure and the ratio of the starting reagents, lead to the formation of mono-, di- or tricarbamate derivatives. The product of addition of azomethine pyridoxal to phenyl isocyanate with the participation of a hydroxymethyl group was obtained.

Keywords: pyridoxal, azomethines, carbamates, phenyl isothiocyanate, furopyridine