

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

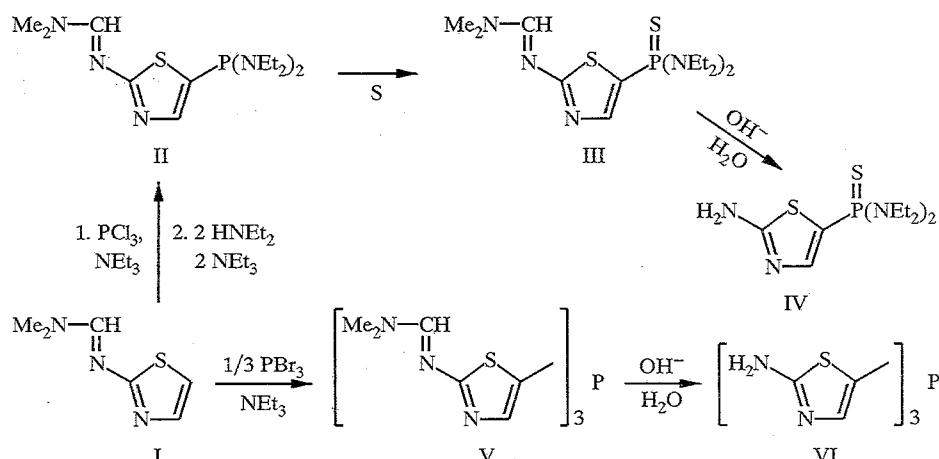
## ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ

N,N-ДИМЕТИЛ-N'-(2-ТИАЗОЛИЛ)ФОРМАМИДИНА — ПРОСТОЙ  
ПУТЬ К 5-ФОСФОРИЛИРОВАННЫМ 2-АМИНОТИАЗОЛАМ

5-Фосфорилированные тиазолы — малоизученные соединения; известно лишь несколько производных с пятивалентным атомом фосфора, полученных циклизацией [1] или фосфорилированием 5-Li-производных тиазола [2].

Нами впервые были получены P(III) производные 5-фосфорилированных тиазолов (II, V) при взаимодействии N,N-диметил-N'-(2-тиазолил)формамидина (I) как с  $\text{PBr}_3$ , так и с  $\text{PCl}_3$  в основных средах, при этом к одному атому фосфора можно ввести 1 или 3 гетероциклических остатка.

Зашитная формамидиновая группа как в фосфине V, так и в производных P(V) типа III может быть легко удалена обычными методами [3], давая соответствующие 5-фосфорилированные 2-аминотиазолы (IV, VI) с высоким выходом.



Тетраэтилдиамид 5-(2-(3-метил-1,3-диазабут-1-енил)тиазолил)fosfonистой кислоты (II,  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{PS}$ ). К раствору 0,01 моль тиазола I в 25 мл смеси пиридина— $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 : 1, последовательно добавляют 0,02 моль  $\text{NEt}_3$  и 0,02 моль  $\text{PCl}_3$ , оставляют на 4 дня. Упаривают досуха, растворяют в 35 мл бензола, фильтруют и добавляют по каплям при охлаждении и перемешивании раствор 0,03 моль  $\text{Et}_2\text{NH}$  и 0,03 моль  $\text{NEt}_3$  в 10 мл бензола. Через 1,5 ч упаривают досуха. Продукт экстрагируют пентаном. Выход 81 %. Масло. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (пиридин): +82,4. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,22 (1H, с, =CH—); 7,15 (1H, с, 3-H); 3,08; 3,06 (6H, с, с,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ); 3,14 (8H, м, —CH<sub>2</sub>—); 1,08 (12H, т,  $J = 7$  Гц,  $\text{CH}_3$ —( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>).

Тетраэтиламид 5-(2-(3-метил-1,3-диазабут-1-енил)тиазолил)тиофосфоновой кислоты (III,  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{PS}_2$ ). Растворяют 0,01 моль амида в 20 мл бензола, добавляют 0,01 моль мелкорастертой серы и оставляют на 2 ч, затем кипятят 2 ч с обратным холодильником. Раствор упаривают досуха, продукт кристаллизуют из гексана. Выход 93 %.  $T_{\text{пл}}$  63...65 °C (тексан). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$

(бензол): +65,3. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,40 (1Н, с, =CH—); 7,69 (1Н, д,  $J_{\text{ЗР}} = 5,4 \text{ Гц}$ , 3-Н); 3,22; 3,10 (6Н, с; с,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ); 3,16 (8Н, м, —CH<sub>2</sub>—); 1,08 (12Н, т,  $J = 7 \text{ Гц}$ , CH<sub>3</sub>—(CH<sub>2</sub>)).

Тетраэтилдиамид 5-(2-аминотиазолил)тиофосфоновой кислоты (IV,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{PS}_2$ ). Выход 94%.  $T_{\text{пл}}$  136...137 °C (циклогексан). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (MeOH): +65,7. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,47 (1Н, д,  $J_{\text{ЗР}} = 5,4 \text{ Гц}$ , 3-Н); 5,53 (2Н, ш. с, NH<sub>2</sub>); 3,14 (8Н, м, —CH<sub>2</sub>—); 1,09 (12Н, т,  $J = 7 \text{ Гц}$ , CH<sub>3</sub>—(CH<sub>2</sub>)).

Трис(5-(2-(3-метил-1,3-диазабут-1-енил)тиазолил))fosфин (V,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{PS}_3$ ). К раствору 0,01 моль тиазола I в 20 мл пиридина добавляют 0,02 моль NEt<sub>3</sub> и 0,0033 моль PB<sub>3</sub> и оставляют на 4 дня. Выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в 150 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , отфильтровывают. Фильтрат промывают водой, упаривают досуха. Продукт кристаллизуют из MeCN. Выход 69%.  $T_{\text{пл}}$  211...213 °C (MeCN). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (пиридин): -62,2. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,18 (3Н, с, =CH—); 7,49 (3Н, д,  $J_{\text{ЗР}} = 4,8 \text{ Гц}$ , 3-Н); 3,10; 3,07 (6Н, с; с,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ).

Трис(5-(2-аминотиазолил))fosфин (VI,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{PS}_3$ ). Выход 91%.  $T_{\text{пл}}$  222...224 °C (H<sub>2</sub>O). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (MeOH): -61,1. Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 7,08 (1Н, д,  $J_{\text{ЗР}} = 5,4 \text{ Гц}$ , 3-Н); 7,30 (2Н, с, NH<sub>2</sub>).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Авторы благодарны фирме DuPont за финансовую поддержку проведенных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson D. K., Deuwer D. L., Sikorski J. A. // J. Heterocycl. Chem. — 1995. — Vol. 32. — P. 893.
2. Броварец В. С., Зюзь К. В., Выджак Р. Н., Виноградова Т. К., Драч Б. С. // ЖОХ. — 1994. — Т. 64. — С. 1642.
3. Weiner M. L // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25. — P. 2245.

А. А. Толмачев, Г. В. Ошовский, А. С. Меркулов,  
А. М. Пинчук

Институт органической химии  
Национальной Академии наук Украины,  
Киев 252660

Поступило в редакцию 19.08.96

#### НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ 2,3-ДИГИДРОИМИДАЗОЛ-2-ОНА С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ ПРИ РЕАКЦИИ 4-НИТРОФЕНИЛПРОПАН-1,2-ДИОНА С МОЧЕВИНОЙ

Реакция алифатических и ароматических 1,2-дикетонов с мочевиной в кислотной среде приводит к бициклическим бисмочевинам октанового ряда [1]. Взаимодействие 1,2-дикетона смешанного характера (фенилпропандиона) с 1,3-диалкилмочевинами приводит к образованию бициклического спиросоединения с участием метильной группы [2].

Мы нашли, что в отличие от данных [1, 2] 4-нитрофенилпропан-1,2-дион при кипячении в ледяной уксусной кислоте циклизуется с мочевиной за 30 мин с образованием 2,3-дигидроимидазольного кольца с экзоХициклической метиленовой группой в положении 4 с хорошим выходом: