

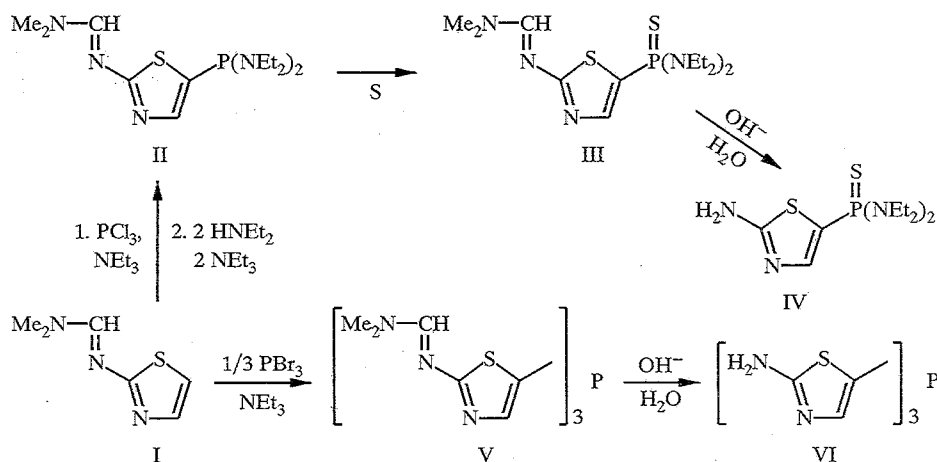
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

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 PBr_3 , так и с PCl_3 в основных средах, при этом к одному атому фосфора можно ввести 1 или 3 гетероциклических остатка.

Защитная 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.



Тетраэтилдиазид 5-(2-(3-метил-1,3-дизабут-1-енил)тиазолил)фосфонистой кислоты (II, $C_{14}H_{28}N_5PS$). К раствору 0,01 моль тиазола I в 25 мл смеси пиридин— CH_2Cl_2 , 1 : 1, последовательно добавляют 0,02 моль NEt_3 и 0,02 моль 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 Et_2NH и 0,03 моль NEt_3 в 10 мл бензола. Через 1,5 ч упаривают досуха. Продукт экстрагируют пентаном. Выход 81%. Масло. Спектр ЯМР ^{31}P (пиридин): +82,4. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 8,22 (1H, с, =CH—); 7,15 (1H, с, 3-H); 3,08; 3,06 (6H, с, с, $(CH_3)_2N$); 3,14 (8H, м, —CH₂—); 1,08 (12H, т, J = 7 Гц, CH_3 —(CH₂)).

Тетраэтилдиазид 5-(2-(3-метил-1,3-дизабут-1-енил)тиазолил)тиофосфоновой кислоты (III, $C_{14}H_{28}N_5PS_2$). 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%. $T_{пл}$ 63...65 °C (гексан). Спектр ЯМР ^{31}P

(бензол): +65,3. Спектр ПМР (CDCl_3): 8,40 (1H, с, =CH—); 7,69 (1H, д, $J_{3P} = 5,4$ Гц, 3-H); 3,22; 3,10 (6H, с; с, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 3,16 (8H, м, —CH₂—); 1,08 (12H, т, $J = 7$ Гц, CH_3 —(CH₂)).

Тетраэтилдиамида 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}P (MeOH): +65,7. Спектр ПМР (CDCl_3): 7,47 (1H, д, $J_{3P} = 5,4$ Гц, 3-H); 5,53 (2H, ш. с, NH_2); 3,14 (8H, м, —CH₂—); 1,09 (12H, т, $J = 7$ Гц, CH_3 —(CH₂)).

Трис(5-(2-(3-метил-1,3-дизабут-1-енил)тиазолил)фосфин (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_3 и 0,0033 моль PBr_3 и оставляют на 4 дня. Выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в 150 мл CH_2Cl_2 , отфильтровывают. Фильтрат промывают водой, упаривают досуха. Продукт кристаллизуют из MeCN. Выход 69%. $T_{\text{пл}}$ 211...213 °C (MeCN). Спектр ЯМР ^{31}P (пиридин): -62,2. Спектр ПМР (CDCl_3): 8,18 (3H, с, =CH—); 7,49 (3H, д, $J_{3P} = 4,8$ Гц, 3-H); 3,10; 3,07 (6H, с; с, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$).

Трис(5-(2-аминотиазолил)фосфин (VI, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{PS}_3$). Выход 91%. $T_{\text{пл}}$ 222...224 °C (H_2O). Спектр ЯМР ^{31}P (MeOH): -61,1. Спектр ПМР ($\text{DMSO}-d_6$): 7,08 (1H, д, $J_{3P} = 5,4$ Гц, 3-H); 7,30 (2H, с, NH_2).

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., Выходяк 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-дикетонных с мочевиной в кислотной среде приводит к бициклическим бисмочевинам октанового ряда [1]. Взаимодействие 1,2-дикетона смешанного характера (фенилпропандион) с 1,3-диалкилмочевинами приводит к образованию бициклического спиро соединения 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 экзоциклической метиленовой группой в положении 4 с хорошим выходом: