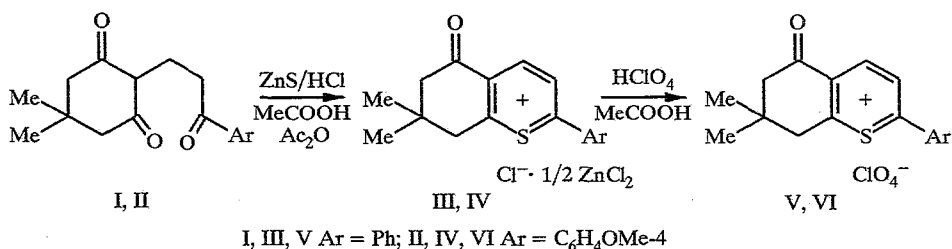


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ СОЛЕЙ 2-АРИЛ-5-ОКСОТЕТРАГИДРОТИОХРОМИЛИЯ

Семициклические оксо-1,5-дикетоны ряда 2-(3-оксопропил)циклогександиона-1,3 менее склонны к солеобразованию, чем обычные 1,5-дикетоны. Так, оксо-1,5-дикетоны, содержащиеся в положениях 1 и 3 боковой цепи фенильные группы, при действии сернистых реагентов и кислот образуют только 5-оксотетрагидро-4Н-тиохромены [1]. Образование солей тиюхромилия становится возможным лишь при наличии в фенильных заместителях электронодонорных заместителей [2].



Нами впервые установлена способность к солеобразованию оксо-1,5-дикетонов I, II, не содержащих заместителя в положении 1 боковой цепи. При действии сульфида цинка в кислой среде на соединения I и II с количественным выходом образуются соответствующие хлорцинкаты III, IV, которые в обменной реакции с хлорной кислотой превращаются в перхлораты 5-оксотетрагидротиюхромилия V, VI.

Учитывая высокие выходы солей III, IV, можно предположить, что образующийся в реакционной среде хлорид цинка не только приводит к устойчивому аниону, но и катализирует процесс гетероциклизации.

К смеси 10 мл концентрированной соляной кислоты и 15...20 мл диэтилового эфира по каплям добавляют уксусный ангидрид в количествах, необходимых для связывания всей воды. К полученному раствору добавляют 0,01 моль исходного дикетона I, II и 0,012 моль сульфида цинка. Через 12 ч осадок солей III, IV отделяют и промывают эфиром.

Перхлораты V, VI получают нагреванием на водяной бане солей III, IV в избытке 57% HClO₄.

Хлорцинкат 7,7-диметил-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидротиюхромилия (III). *T*_{пл} 192...194 °С (уксусная кислота). Выход 73%. Найдено, %: С 54,48; Н 4,20; Cl 18,57; S 9,00. С₁₇Н₁₇ClOS · 1/2ZnCl₂. Вычислено, %: С 54,77; Н 4,56; Cl 19,06; S 8,59. ИК спектр: 1708 (C=O), 1566, 1468, 1392 (катион тетрагидротиюхромилия).

Хлорцинкат 7,7-диметил-2-(4-метоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидротиюхромилия (IV). *T*_{пл} 220...222 °С (уксусная кислота). Выход 76%. Найдено, %: С 53,90; Н 4,99; Cl 16,94; S 7,53. С₁₈Н₁₉ClO₂S · 1/2 ZnCl₂. Вычислено, %: С 53,66; Н 4,72; Cl 17,64; S 7,95. ИК спектр: 1700 (C=O), 1596, 1562, 1472, 1340 (катион тетрагидротиюхромилия).

Перхлорат 7,7-диметил-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидротиюхромилия (V). *T*_{пл} 218...219 °С (уксусная кислота). Выход 87%. Найдено, %: С 55,19; Н 4,42; Cl 9,21; S 8,42. С₁₇Н₁₇ClO₅S. Вычислено, %: С 55,36; Н 4,61; Cl 9,63; S 8,68. ИК спектр: 1706 (C=O), 1560, 1468, 1394 (катион тетрагидротиюхромилия), 1084 (ClO₄⁻).

Перхлорат 7,7-диметил-2-(4-метоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия (VI).
 $T_{пл}$ 175...177 °С (уксусная кислота). Выход 93%. Найдено, %: С 53,91; Н 5,27; Cl 8,42; S 7,71.
 $C_{18}H_{19}ClO_6S$. Вычислено, %: С 54,20; Н 4,77; Cl 8,91; S 8,03. ИК спектр: 1708 (C=O); 1562, 1472;
 1392 (катион тетрагидрохромилия); 1098 (ClO_4^-).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М. // ЖОрХ. — 1976. — Т. 12, № 3. — С. 663.
2. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М. // ХГС. — 1982. — № 5. — С. 708.

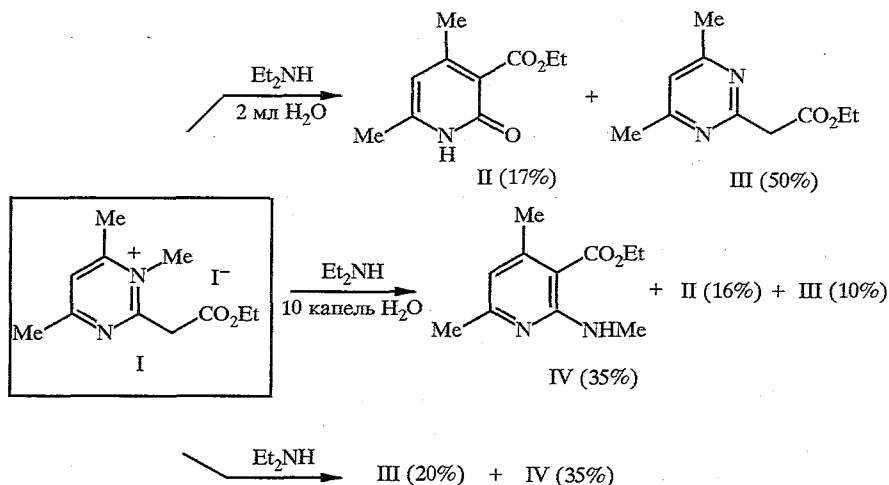
Т. Н. Сердюкова, Л. И. Маркова, В. Г. Харченко

Саратовский государственный университет
 им. Н. Г. Чернышевского,
 Саратов 410026, Россия

Поступило в редакцию 12.07.99

ОБРАЗОВАНИЕ ПИРИДОНА-2 В ПРОЦЕССЕ ЕНАМИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПИРИМИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Продолжая исследование енаминовой перегруппировки иодметилатов пиримидинов в 2-метиламинопиридины, протекающей под действием спиртового раствора метиламина [1, 2], мы обнаружили, что нагревание в течение 20 ч иодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонилметил)пиримидиния (I) в запаянной ампуле при 100 °С с водно-спиртовым раствором диэтиламина дало смесь этилового эфира 1,2-дигидро-2-оксо-4,6-диметилникотиновой кислоты (II) и продукта деметилирования — пиримидина III. Та же реакция в спиртовом диэтиламине с добавлением меньшего количества воды (лишь нескольких капель) в основном привела к получению продукта перегруппировки — этилового эфира 4,6-диметил-2-метиламиноникотиновой кислоты IV (35%), хотя и в этом случае мы выделили пиридон II и пиримидин III. И наконец, в безводных условиях — в спиртовом растворе диэтиламина, как уже сообщалось недавно [3], реакция идет с образованием соединений III (20%) и IV (35%).



Пиридон II был выделен с выходом 20% также при взаимодействии соли I с *трет*-бутиламином (в реакционную смесь добавляли 10 капель воды).