

м, аром.), 11,80 (с, NH). ИК спектр: 1605, 1710 и 3120 см⁻¹. Найдено, %: С 70,9, Н 7,3, N 5,0. С₁₇Н₂₁NO₃. Вычислено, %: С 71,1, Н 7,4, N 4,9.

Данные элементного анализа на С, Н, N для соединений II соответствуют вычисленным значениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Михайловский А. Г., Вахрин М. И. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 963.
2. Михайловский А. Г., Шкляев В. С. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 946.

А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600

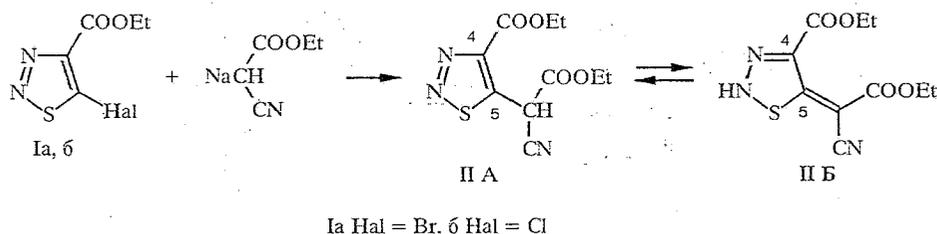
Поступило в редакцию 12.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1697

С-НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В 1,2,3-ТИАДИАЗОЛЕ

Ранее было показано [1—3], что 5-галогено-1,2,3-тиадиазолы легко вступают в реакции замещения с S-, N- и O-нуклеофилами. Вместе с тем С-нуклеофильное замещение для данной гетероциклической системы не известно.

Мы обнаружили, что при взаимодействии бромида (Ia) с натрициануксусным эфиром с выходом 75% образуется продукт С-замещения (II).



В его ИК спектре (KBr) имеются полосы поглощения двух карбоксильных групп при 1690 и 1695, а также полоса поглощения группы CN при 2205 см⁻¹. В спектре ПМР, снятом в ДМСО-D₆, наблюдаются сигналы протонов двух групп COOEt: 4,26 (2H, к, J = 7,5 Гц, CH₂), 4,07 (2H, к, J = 7,5 Гц, CH₂), 1,3 (3H, т, J = 7,5 Гц, CH₃) и 1,18 м. д. (3H, т, J = 7,5 Гц, CH₃). В спектре ПМР, снятом в CDCl₃, кроме сигналов указанных протонов имеются также широкий синглет при 6,08 и узкий синглет при 5,85 м. д., суммарная интенсивность которых соответствует одному протону. Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-D₆) содержит сигналы при 168,83 (CO), 162,88 (CO), 157,68 (C₍₄₎), 140,03 (C₍₅₎), 119,77 (CN), 59,68 (CH₂), 59,15 (CH₂), 14,9 (CH₃) и 14,26 м. д. (CH₃). Спектр, снятый в дейтерохлороформе, отличается тем, что сигнал атома C₍₄₎ смещен в слабое поле на 10,53, а атома C₍₅₎ — в сильное поле на 6,52 м. д.; кроме того, в нем имеется сигнал при 35,09 м. д., который можно отнести к атому углерода группы CH.

Сигналы при 5,85 и 6,08 м. д. в спектре ПМР в CDCl₃ могут относиться к двум таутомерным формам II А, Б (к протону группы CH и NH соответственно). С существованием двух таутомеров, возможно, связано и отсутствие сигналов метиновой группы в спектрах ЯМР, снятых в ДМСО-D₆.

Из хлорида Ib в аналогичных условиях продукт II образуется с выходом менее 5%.

Нитрильная группа в соединении II чрезвычайно активна. Так, уже при длительной выдержке его в воде образуется соответствующий амид (III). Спектр ПМР III (ДМСО-D₆): 8,3 и 7,9 (2H, с. с. NH₂), 5,8 (1H, с. CH), 4,41 (2H, к, J = 7,0 Гц, CH₂), 4,12 (2H, к, J = 7,0 Гц, CH₂), 1,36 (3H, т, J = 7,0 Гц, CH₃) и 1,16 м. д. (3H, т, J = 7,0 Гц, CH₃).

5-(1-Карбэтокси-1-циано)метил-4-карбэтокси-1,2,3-тиадиазол (II). К раствору, полученному при добавлении 0,19 г (8,4 ммоль) натрия к 10 мл абсолютного циануксусного эфира, добавляют 1 г (4,2 ммоль) соединения Ia и реакционную массу выдерживают, перемешивая, 1 ч при 70 °С. К реакционной смеси добавляют 100 мл эфира, выпавшую натриевую соль соединения II отфильтровывают и промывают эфиром (3 × 10 мл). Полученную соль растворяют в 20 мл воды, подкисляют соляной кислотой до pH 1, отфильтровывают осадок, промывают холодной водой (2 × 10 мл). Выход 75%; T_{пл} 94...96 °С. Найдено, %: С 44,82, Н 4,10, N 15,40, S 11,70. C₁₀H₁₁N₃O₄S. Вычислено, %: С 44,60, Н 4,12, N 15,60, S 11,91.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demaree P., Doria M., Muchowski J. M. // J. Heterocycl. Chem. — 1978. — Vol. 15. — P. 1811.
2. L'abbe G., Vanderstede E. // J. Heterocycl. Chem. — 1989. — Vol. 26. — P. 1295.
3. Моржерин Ю. Ю., Тарасов Е. В., Бакулев В. А. // ХГС. — 1994. — № 4. — С. 548.

Е. В. Тарасов, Ю. Ю. Моржерин, В. А. Бакулев

Уральский государственный технический университет — УПИ, Екатеринбург 620002

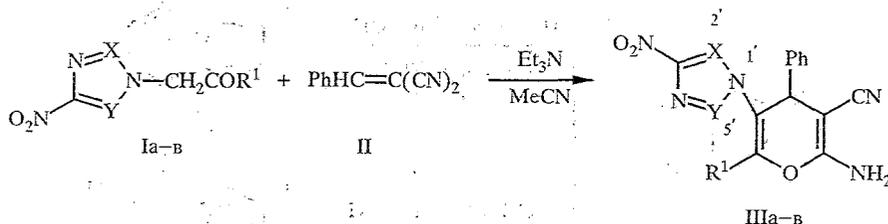
Поступило в редакцию 22.11.95

ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1698

СИНТЕЗ 2-АМИНО-5-(N-АЗОЛИЛ)ПИРАНОВ

Замещенные 2-аминопираны представляют интерес для практического применения [1] и в качестве полупродуктов в синтезе гетероциклов [2]. Одним из основных методов их получения является взаимодействие β-дикарбонильных соединений с непредельными нитрилами [1]. В то же время реакция последних с монокарбонильными соединениями протекает по-иному. Так, соли N-фенацилпиридиния при взаимодействии с арилиденмалонитрилами в присутствии оснований дают циклопропаны [3].

В отличие от этого изученное нами взаимодействие N-ацетонил- и N-фенацилазолов (Ia—в) с бензилиденмалонитрилом (II) неожиданно приводит к ранее не известным (N-азолил)замещенным пиранам (IIIa—в). Реакция протекает в ацетонитриле в присутствии каталитических количеств триэтиламина при комнатной температуре.



I, III a X = Y = N, R¹ = Me; б X = CH, Y = N, R¹ = Me; в X = Y = CH, R¹ = Ph