

В. А. Мамедов, И. Х. Ризванов, И. А. Нуретдинов, Ю. Я. Ефремов

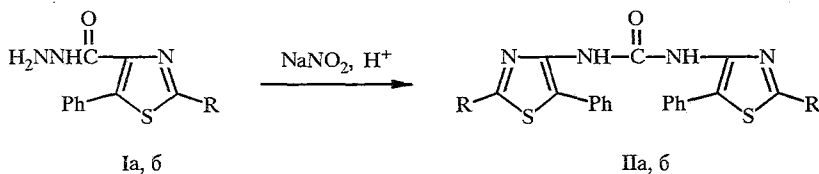
**N,N'-БИС(2-ЗАМЕЩЕННЫЕ-5-ФЕНИЛ)ТИАЗОЛИЛМОЧЕВИНЫ.
СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Гидразиды 2-замещенных 5-фенилтиазолкарбоновых кислот под воздействием азотистой кислоты превращаются в N,N'-бис(2-замещенные-5-фенил)тиазолилмочевины, структура которых установлена масс-спектральными исследованиями, а также с помощью ИК и ПМР спектров.

В предыдущих работах [1—3], проведенных с целью получения новых тиазолсодержащих бициклов, показано, что реакция гидразидов 2-замещенных 5-фенилтиазолкарбоновых кислот с KSCN и PhNCS [1] приводит к различным производным тиосемикарбазидов, которые, реагируя с эфирами 3-фенил-3-хлор-2-оксипропионовой кислоты [2] и хлорангидридом монохлоруксусной кислоты, образуют битиазолы и тиазолилтиазолидоны. Циклодегидратация тиосемикарбазидов тиазолкарбоновых кислот исследована в работе [3] и установлено, что в зависимости от конденсирующего реагента получаются тиазолтриазолы или тиadiaзолы.

В настоящей работе исследована реакция гидразидов 2-замещенных 5-фенилтиазолкарбоновых кислот Ia,б с азотистой кислотой, получаемой *in situ* взаимодействием NaNO₂ с уксусной и трифторуксусной кислотой. Установлено, что в реакции гидразидов тиазолкарбоновых кислот Ia,б с азотистой кислотой вместо ожидаемых азидов тиазолкарбоновых кислот образуются N,N'-бис(2-замещенные-5-фенил)тиазолилмочевины IIa,б.

Наличие или отсутствие воды не влияет на конечный результат.

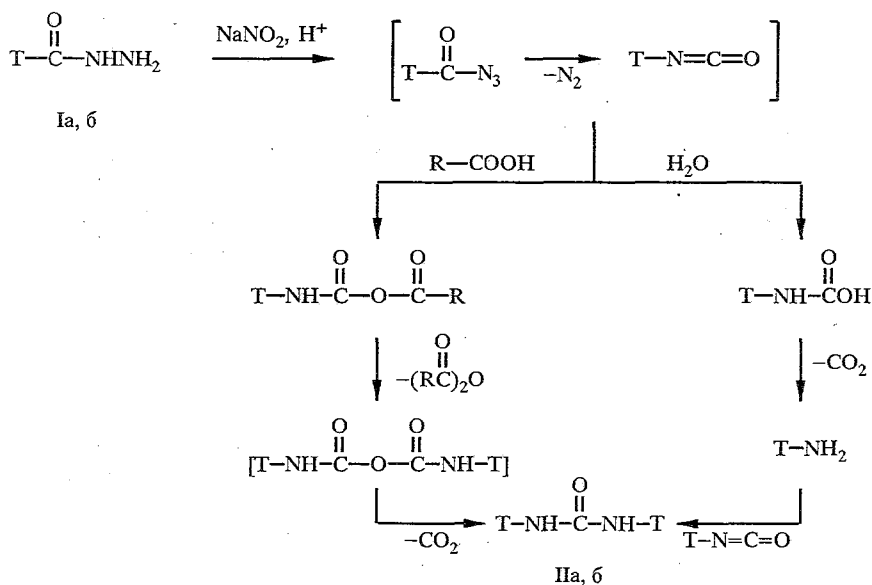


Ia, IIa R = Me; Ib, IIb R = Ph

Получение бистиазолилзамещенных мочевины IIб, видимо, объясняется тем, что под действием азотистой кислоты на исходные гидразиды Ia,б образуются азиды тиазолкарбоновой кислоты, которые в условиях реакции подвергаются перегруппировке Курциуса [4] с образованием соответствующих изоцианатов. Образовавшиеся изоцианаты, реагируя с уксусной или трифторуксусной кислотой, легко дают смесь замещенных ангидридов карбаминной и/или карбоновой кислоты, которые, распадаясь, образуют бисзамещенные мочевины IIa,б, ангидриды кислот и CO₂. В присутствии воды изоцианат и образующийся из него амин реагируют, также, по-видимому, давая мочевины IIa,б.

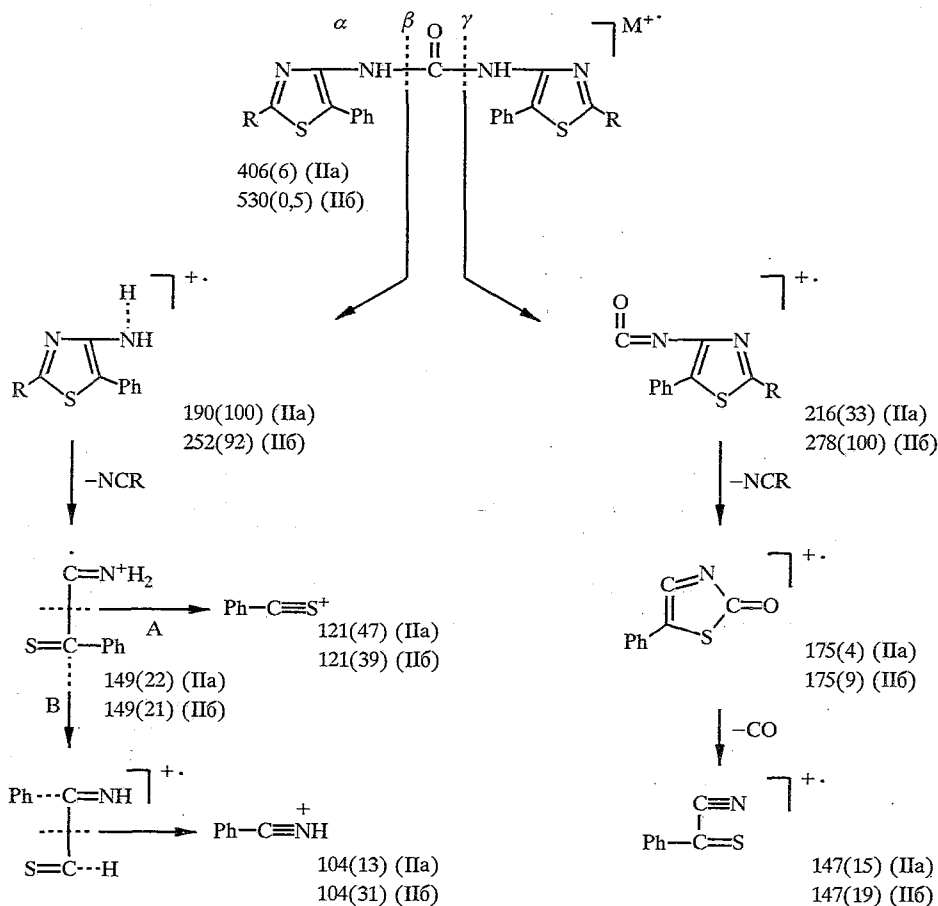
В масс-спектрах* соединений IIa и IIб присутствуют пики молекулярных ионов (M⁺): 406,093 (вычислено: 406,092 для [C₂₁H₁₈N₄OS₂], абсолютная ошибка Δm = 0,001) и 530,122 (вычислено: 530,123 для [C₃₁H₂₂N₄OS₂], Δm = 0,001) (в дальнейшем точные значения m/z не приводятся, а приведены только элементные составы ионов, см. экспериментальную часть).

* Здесь и далее для пиков ионов даны величины m/z (I, %).



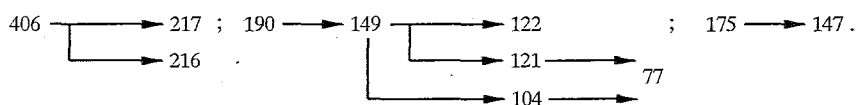
Ia и IIa T=2-метил-5-фенилтиазолил; Iб и IIб T=5,5-дифенилтиазолил

Фрагментация этих соединений определяется разрывом β - и γ -связей по отношению к тиазольному кольцу; при этом образующиеся катион-радикалы далее диссоциируют с выбросом нейтральной молекулы $\text{N} \equiv \text{C}-\text{R}$



(где R = CH₃; Ph). В том случае, когда диссоциативная ионизация молекулярного иона идет по β-связи, атом Н мигрирует с образованием катион-радикалов 190 (IIa), 252 (IIб). Вероятность такого разрыва связи очень велика, так как образование указанного иона возможно по 4 независимым путям: 1,2 — разрыв по β- и γ-связям с локализацией заряда на легком фрагменте; 3,4 — прямое образование из M⁺ путем выброса CO, с локализацией заряда на любом фрагменте, поскольку оба фрагмента одинаковы.

Так как диссоциативная ионизация мочевины характеризуется наличием в масс-спектре высокоинтенсивных катион-радикалов, для соединения IIa было проведено определение метастабильных пиков ионов. В результате установлены каналы распада ионов:



Из полученных данных ясно, что распад иона 149 идет по двум направлениям (см. схему 2): А — с сохранением первоначальных связей в образующихся ионах (наиболее интенсивные пики ионов), В — с перегруппировкой иона и образованием новой связи с фенильной группой (менее интенсивные пики ионов).

В ИК спектрах мочевины IIa,б наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний N—H в областях 3250 и 3275 см⁻¹, в спектрах ПМР обнаружены широкие синглетные сигналы протонов групп N при 8,05 и 8,94 м. д. соответственно, что также свидетельствует об образовании бисзамещенных мочевины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определены на микроскопном столике Voetius. Спектры ПМР зарегистрированы на приборе MW-250 в ДМСО-D₆. ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 (паста в вазелине). Масс-спектры (электронного удара) соединений IIa,б с прецизионным определением масс-молекулярных и осколочных ионов (средняя абсолютная ошибка определения 1 × 10³) получены на масс-спектрометрическом комплексе МХ-1310, при ионизирующем напряжении 70эВ, токе коллектора электронов 30 мкА, при температуре источника ионов 140 °С, использована система прямого ввода СВП-5, R (m/Δm) = 1 × 10⁴.

N,N'-Бис(2-метил-5-фенил)тиазолилмочевина (IIa). А. К раствору 2,3 г (0,01 моль) гидразида (Ia) в 20 мл уксусной кислоты добавляют при 0 °С раствор 1,4 г (0,016 моль) NaNO₂ в 3 мл воды. Реакционную смесь выдерживают 5 мин при 0 °С и выливают в 100 мл охлажденной льдом воды. Экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл), сушат MgSO₄. После упаривания остаток перекристаллизовывают из MeOH. Получают 1,8 г (78%) соединения IIa, T_{пл} 236...237,5 °С. ИК спектр: 700, 760, 1180, 1380, 1465, 1580, 1630, 3200...3350 см⁻¹. Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 2,11 (3H, с, CH₃), 6,80...7,04 (5H, м, C₆H₅), 8,05 м. д. (1H, с, NH). Масс-спектр (эл. состав иона): 406(6) (C₂₁H₁₈N₄OS₂), (M⁺): 217(20) (C₁₁H₉N₂OS), 216(33) (C₁₁H₈N₂OS), 191(13), 190(100) (C₁₀H₁₀N₂S), 175(4) (C₉H₅NOS), 149(22) (C₈H₇NS), 148(7) (C₈H₆NS), 147(15) (C₈H₅NS), 146(6) (C₈H₄NS), 122(20) (C₇H₆S), 121(47) (C₇H₅S), 120(6) (C₇H₄S), 105(6) (C₇H₇N), 104(13) (C₇H₆N), 103(8) (C₇H₅N), 89(3) (C₇H₅), 77(21) (C₆H₅).

N,N'-Бис(2,5-дифенил)тиазолилмочевина (IIб). Получают так же, как мочевины IIa, но вместо уксусной кислоты берется смесь CH₃COOH и CF₃COOH в соотношении 1:1. При обработке водой выпадают кристаллы. Сушат, перекристаллизовывают. Выход 86%, T_{пл} 252...253,5 °С (из ДМСО). ИК спектр: 695, 765, 1030, 1380, 1465, 1570, 1650, 3150...3250 см⁻¹. Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 7,47...8,05 (10H, м, 2C₆H₅), 8,94 м. д. (1H, с, NH). Масс-спектр (эл. состав иона): 530(0,5)

(C₃₁H₂₂N₄OS₂), (M⁺): 280(6), 279(22), 278(100)•(C₁₆H₁₀N₂OS), 253(18), 252(92) (C₁₅H₁₂N₂S), 175(9) (C₉H₅NOS), 149(21) (C₈H₇NS), 148(6) (C₈H₆NS), 147(19) (C₈H₅NS), 146(9) (C₈H₄NS), 139(5) (m/e⁺278), 126(3) (m/e⁺252), 122(18) (C₇H₆S), 121(39) (C₇H₅S), 120(8) (C₇H₄S), 105(11) (C₇H₇N), 104(31) (C₇H₆N), 103(15) (C₇H₅N), 89(3) (C₇H₅), 77(23) (C₆H₅).

Б. К раствору 2,3 г (0,01 моль) гидразида Ia в 20 мл ледяной CH₃COOH при 0 °С добавляют 1,4 г (0,016 моль) NaNO₂. Реакционную смесь выдерживают 30 мин при 0 °С, температуру поднимают до 20 °С, перемешивают еще 1 ч, выливают в 100 мл охлажденной воды. Дальше обрабатывают, как в методе А. Получают 1,9 г (85%) мочевины IIa. В случае соединения IIб используют смесь CH₃COOH—CF₃COOH, 1 : 1. Выход соединения IIб 91%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А., Сибгатуллина Ф. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 12. — С. 2832.
2. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 9. — С. 2159.
3. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А., Сибгатуллина Ф. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 3. — С. 679.
4. Lieber E., Minnis R. L., Rao C. N. R. // Chem. Rev. — 1965. — Vol. 65. — P. 381.

Институт органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова Казанского научного
центра РАН, Казань 420083

Поступило в редакцию 05.05.94