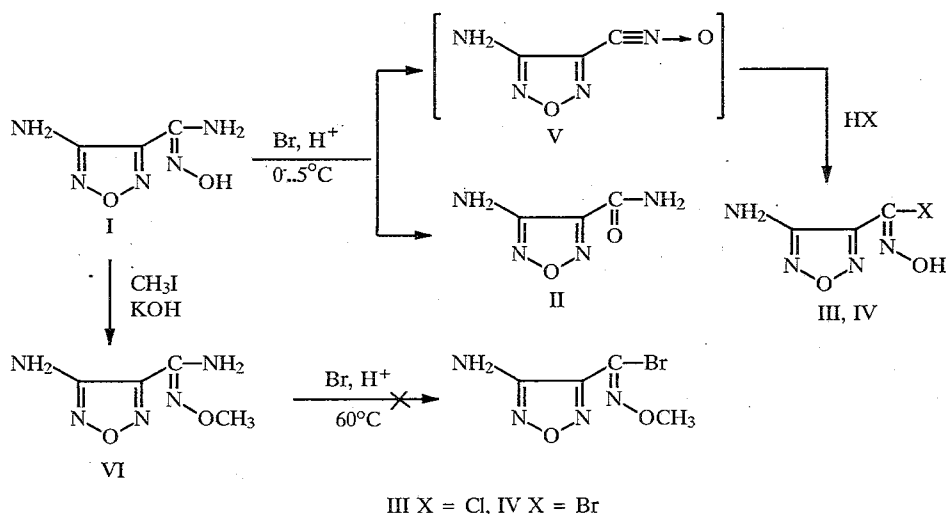


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ 4-АМИНОФУРАЗАН-3-КАРБОГИДРОКСИМОВОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействие бензамидоксима с бромом на первой стадии приводит к O-(N-ацетилбензимидаил)бензамидоксиму, дальнейшие превращения которого могут проходить с образованием 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазола или бензонитрила [1—3].

Мы установили, что взаимодействие 4-аминофуразан-3-карбоксамидоксима I с бромом в растворе серной или бромистоводородной кислоты протекает иначе и приводит к образованию двух соединений. Одно из них — продукт дезоксимирования исходного амидоксима — 4-аминофуразан-3-карбоксамид (II), второе — бромангидрид 4-аминофуразан-3-карбогидроксимовой кислоты (IV).



При проведении реакции в растворе соляной кислоты получен хлороксим III. По нашему мнению, образование галогеноксимов протекает через стадию дезаминирования исходного амидоксима до промежуточного нитрилоксида V, который далее присоединяет молекулу галогенводорода, приводя, таким образом, к галогеноксимами III и IV. Предположение о промежуточном образовании нитрилоксида подтверждается тем фактом, что O-метиламидоксим VI не реагирует с бромом даже при повышенной температуре.

Соединения III и IV содержат в молекуле две функциональные группы — галогеноксимную и первичную аминогруппу, которые обычно весьма реакционноспособны по отношению друг к другу. Это же относится и к нитрилоксиду V. Ранее вообще высказывались сомнения в возможности существования нитрилоксидов с таким сочетанием функциональных группировок в молекуле [4]. Очевидно, что причиной, обуславливающей

устойчивость галогеноксимов III и IV, является низкая нуклеофильность аминогруппы, связанной с электроноакцепторным фуразановым циклом.

Соединение III. $T_{пл}$ 200...201°C (из смеси спирт-вода). Спектр ПМР (здесь и далее в ДМСО- D_6): 5,69 (2H, с, NH_2), 12,38 (1H, с, OH). ИК спектр: 3461, 3331 (NH_2), 3246 (OH), 1630 (C=N), 1012 (фуразан).

Соединение IV. $T_{пл}$ 200...201°C (из смеси спирт-вода). Спектр ПМР: 5,69 (2H, с, NH_2), 12,38 (1H, с, OH). ИК спектр: 3453, 3326 (NH_2), 3220 (OH), 1620 (C=N), 1010 (фуразан).

Соединение VI. $T_{пл}$ 88...89°C (из воды). Спектр ПМР: 3,72 (3H, с, CH_3), 6,24 (2H, с, NH_2), 6,39 (2H, с, NH_2). ИК спектр: 3427, 3327, 3210 (NH_2), 1005 (фуразан).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krummel H. // Ber. — 1895. — Bd 28. — S. 2227.
2. Ponzio G. // Gazz. chim. Ital. — 1931. — Vol. 61. — P. 704.
3. Ooi N. S., Wilson D. A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. — 1980. — Pt2. — P. 1792.
4. Grundmann C., Grunanger P. The Nitrile Oxides. — Berlin: Springer-Verlag, 1971. — P. 60.

В. Г. Андрианов, А. В. Еремеев

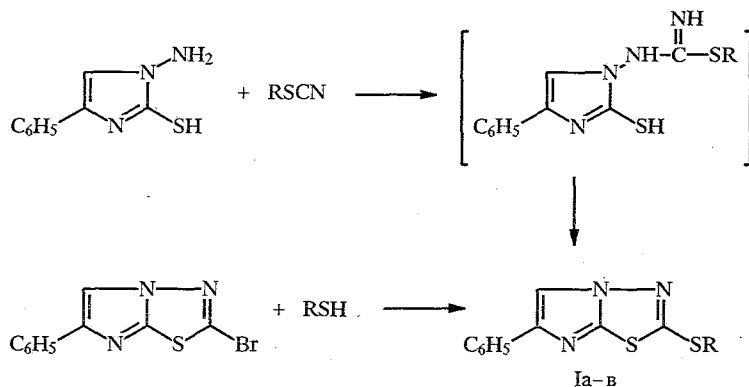
Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 02.12.93

НОВЫЙ ВАРИАНТ СИНТЕЗА 2R-ТИО-6-ФЕНИЛИМИДАЗО[2,1-*b*]-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Известные методы построения гетероциклической системы имидазо[2,1-*b*]-1,3,4-тиадиазолов основаны на реакции циклодегидратации 2-амино-1,3,4-тиадиазолов с α -бромкетонами [1]. Их производные, 2R-тио-6-фенилимидазо[2,1-*b*]-1,3,4-тиадиазолы (I), также получены этим путем [2, 3].

Соединения Ia, в можно синтезировать взаимодействием эквимольной смеси эфиров тиоциановой кислоты с 1-амино-2-меркапто-4-фенилимидазолом [4, 2] в полифосфорной кислоте. Максимальный выход Ia, в наблюдается при проведении процесса при 90...100 °C в течение 4...6 ч. Свойства



Ia R = CH_3 ; б R = $CH_2C_6H_5$; в R = C_6H_5