

С. В. Усольцева, Г. П. Андронникова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОГИДРАЗОНОВ ТИАЗОЛА

1. СИНТЕЗ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

2- α -ХЛОРБЕНЗИЛИДЕНГИДРАЗИНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛТИАЗОЛА
С ТРИЭТИЛАМИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ДИПОЛЯРОФИЛОВ

При взаимодействии 2- α -хлорбензилиденгидразино-4-этоксикарбонилтиазола с триэтиламином образуется в качестве интермедиата нитрилимин, который не реагирует с диполярофилами, а претерпевает внутримолекулярную 1,5-диполярную циклизацию в 3-фенил-5-этоксикарбонилтиазоло[2,3-с]-1,2,4-триазол.

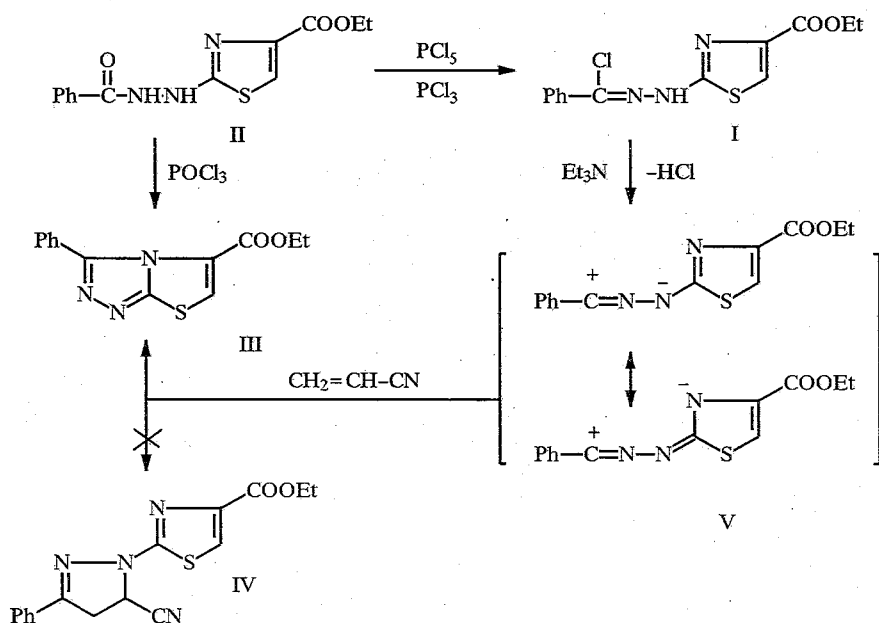
Галогеногидразоны, содержащие в гидразонном фрагменте остаток гетероцикла, относятся к малоизученным соединениям и могут представить практический интерес в связи с возможностью их использования для получения разнообразных производных. В продолжение работ по исследованию свойств галогеногидразонов в ряду тиазола [1—3] нами получен 2- α -хлорбензилиденгидразино-4-этоксикарбонилтиазол (I) и изучено его взаимодействие с триэтиламином в присутствии диполярофилов.

Синтез 2- α -хлорбензилиденгидразинотиазола I был осуществлен аналогично [4] обработкой 2-бензоилгидразино-4-этоксикарбонилтиазола (II) PCl_5 в PCl_3 .

Согласно литературным данным [5, 6], при взаимодействии галогеногидразонов с третичными аминами в результате 1,3-элиминирования молекулы галогеноводорода образуются высокореакционноспособные нитрилимины. При наличии в реакционной массе «ловушки» — активного диполярофила — нитрилимины вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, образуя различные пятичленные гетероциклы: пиразолины, пиразолы, 1,2,4-триазолины и -триазолы и др. Если в молекуле исходного гидразона имеется нуклеофильный центр, то возможна внутримолекулярная 1,5-диполярная циклизация с образованием 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов или 1,2,4-триазолов, в том числе аннелированных.

При взаимодействии 2- α -хлорбензилиденгидразинотиазола I с триэтиламином в этаноле или хлороформе образуется 3-фенил-5-этоксикарбонилтиазоло[2,3-с]-1,2,4-триазол (III). При использовании в качестве «ловушки» нитрилимина такого диполярофила, как акрилонитрил, следовало бы ожидать образования производного пиразолина-2 (IV) [5]. Вопреки этому нами при различных условиях реакции, независимо от порядка и скорости прибавления триэтиламина, времени реакции, температуры и природы растворителя (как и при использовании в качестве растворителя акрилонитрила) не удалось обнаружить даже следов продукта 1,3-диполярного циклоприсоединения IV. Во всех случаях единственным продуктом реакции явился тиазолотриазол III. Аналогичные результаты были получены и с другими диполярофилами, например с динитрилом малоновой кислоты.

Строение соединения III подтверждено спектральными данными и встречным синтезом — циклизацией 2-бензоилгидразинотиазола II в хлорокси фосфора [7].



Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в случае 2- α -хлорбензилиденгидразинотиазола I, содержащего в молекуле нуклеофильный центр — атом азота тиазольного кольца, при обработке триэтиламином в присутствии диполярофилов реализуется только один из возможных путей реакции, а именно внутримолекулярная 1,5-диполярная циклизация промежуточного нитрилимона V с образованием устойчивого тиазолотриазола III. Это можно объяснить тем, что скорость внутримолекулярной циклизации значительно больше, чем скорость 1,3-диполярного циклоприсоединения с диполярофилами [8, 9]. Протеканию этой реакции способствуют делокализация отрицательного заряда с участием тиазольного цикла, а также наличие электроноакцепторного заместителя, снижающие активность нитрилимона по отношению к диполярофилу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 (таблетки KBr), спектры ПМР — на приборе Bruker WH-90 (22,62 МГц). Растворитель $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе Varian MAT-311 A при ионизирующем излучении 70 эВ с прямым вводом образца в источник. Индивидуальность веществ контролировали при помощи ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ—этанол, 9 : 1.

Данные элементного анализа соединений II и III соответствуют вычисленным значениям.

2- α -Хлорбензилиденгидразино-4-этоксикарбонилтиазол (I). К нагретой до 50 °С суспензии 1,0 г (3,43 ммоль) гидразида II в 5 мл PCl_5 порциями при перемешивании добавляют 1,43 г (6,86 ммоль) PCl_5 . Реакционную массу кипятят 2 ч, охлаждают до -5...-10 °С, разбавляют петролевым эфиром (60...70 мл) и порциями при интенсивном перемешивании добавляют 10...15 мл абсолютного этанола. Эфирный слой декантируют, оставшуюся суспензию фильтруют. Осадок промывают небольшим количеством холодного этанола, перекристаллизовывают из абсолютного изопропилового спирта. Хранят в вакуум-эксихаторе над P_2O_5 . R_f 0,93. $T_{\text{пл}}$ 160...165 °С, по данным [7], $T_{\text{пл}}$ 150...152 °С. ИК спектр: 1705 (C=O), 1605 cm^{-1} (C=N). Спектр ПМР: 8,0...7,7 (2H, м, Ph); 7,85 (1H, с, 5-H); 7,7...7,4 (2H, м, Ph); 4,3 (2H, к, CH_2); 1,3 м. д. (3H, т, CH_3). Масс-спектр: M^+ 309, 311 (5%), 273 $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ (100%). Выход 57%.

2-Бензоилгидразино-4-этоксикарбонилтиазол (II). К суспензии 1,0 г (5,34 ммоль) 2-гидразино-4-этоксикарбонилтиазола [10] в 10 мл диоксана добавляют 0,63 мл (5,34 ммоль) хлористого бензоила. Осадок отфильтровывают, промывают диоксаном, перекристаллизовывают

из смеси изопропиловый спирт—вода, 1 : 1. R_f 0,43. $T_{пл}$ 187...188 °С. ИК спектр: 3290, 2995 (NH), 1720 (C=O); 1670 (C=O амид I), 1580 (C=N), 1530 cm^{-1} (амид II). Спектр ПМР: 10,9 (1H, с, NH—C=O); 9,8 (1H, с, NH); 8,1...7,8 (2H, м, Ph); 7,69 (1H, с, 5-H); 7,75...7,3 (3H, м, Ph); 4,25 (2H, к, CH₂); 1,3 м. д. (3H, т, CH₃). Выход 64%.

3-Фенил-5-этоксикарбонилтриазоло[2,3-с]-1,2,4-триазол (III). К раствору 0,2 г (0,65 ммоль) хлоргидразона в 5 мл этанола, хлороформа или акрилонитрила добавляют 1 мл триэтиламина. Растворитель упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из 50% водного этанола. R_f 0,55. $T_{пл}$ 158...160 °С. ИК спектр: 1710 (C=O), 1555 cm^{-1} (C=N). Спектр ПМР: 8,29 (1H, с, 6-H); 7,49 (5H, с, Ph); 3,95 (2H, к, CH₂); 0,92 м. д. (3H, т, CH₃). Масс-спектр: M^+ 273 (100%). Выход 70%. Соединение с идентичными характеристиками получено с выходом 75% по методу работы [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усольцева С. В., Андронникова Г. П., Мерцалов С. Л., Николаева С. Л. // Тез. Всесоюз. конф. по орган. соедин. серы. — Тбилиси, 1988. — С. 194.
2. Усольцева С. В., Андронникова Г. П. // Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений: Тез. докл. — Черноголовка, 1991. — Т. 2. — С. 172.
3. Усольцева С. В., Андронникова Г. П., Шевырин В. А. // ХГС. — 1993. — № 2. — С. 257.
4. Callaghan P. D., Gibson M. S. // J. Chem. Soc. Sect. C. — 1970. — P. 2106.
5. Кумаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. — М.: Наука, 1974.
6. Shavali A. S., Parkanyi C. // J. Heterocycl. Chem. — 1980. — Vol. 17. — P. 833.
7. Бредихина З. А., Бузыкин Б. И., Кумаев Ю. П. // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 537.
8. Ferris J. P., Trimner R. W. // J. Org. Chem. — 1976. — Vol. 41. — P. 13.
9. Padwa A., Chen E., Ku A. // J. Amer. Chem. Soc. — Vol. 97, N 22. — P. 6484.
10. Суслова А. Л., Баженова М. Г., Валидуда Г. И., Николаева С. Л., Андронникова Г. П. Деп. в ВИНТИ 10.12.84, № 825// РЖХ. — 1985. — № 145.