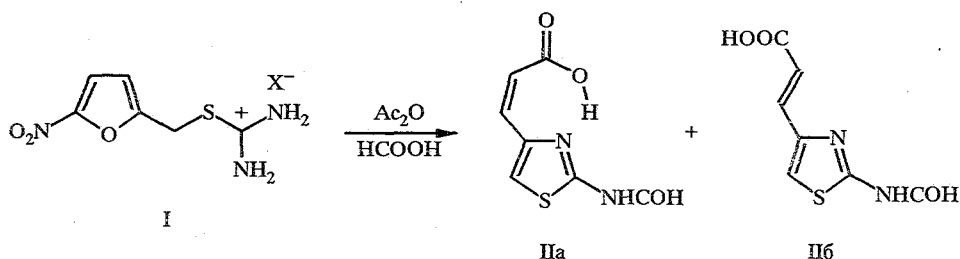


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ СИНТЕЗ 3-(4-ТИАЗОЛИЛ)АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Ранее показано [1, 2], что при ацилировании ангидридами карбоновых кислот в присутствии оснований S-(5-нитрофурфурил)тиуриониевая соль I циклизуется в производные 5-(5-нитро-2-фурил)тиазола. Позднее установлено [3], что бензимидазолилметилтиуриониевые соли превращаются в соответствующие бензимидазолилтаазолы как в условиях, описанных в [1, 2], так и при действии формирующей смеси (уксусный ангидрид—муравьиная кислота).

Попытка использования смеси уксусного ангидрида и муравьиной кислоты в качестве ацилирующего агента для соли I привела к получению совершенно иных продуктов циклизации — 4-замещенных тиазолов: смеси Z- и E-изомеров 3-(4-тиазолил)акриловых кислот IIa, б.



Вероятно, образование акриловых кислот II происходит в результате раскрытия фуранового цикла до неопределенного 1,4-дикарбонильного соединения, альдегидная группа которого окисляется выделяющейся в ходе реакции азотистой кислотой до карбоксильной, а кетонная группа взаимодействует с тиуриониевым фрагментом по Ганчу, что приводит к образованию тиазольного кольца.

Смесь изомеров выделена в виде бесцветных кристаллов, малорастворимых в большинстве растворителей. Соотношение Z- и E-изомеров, по данным спектров ПМР, составляет 3 : 1. Перекристаллизацией в чистом виде выделен Z-изомер IIa, структура которого стабилизирована внутримолекулярной водородной связью.

Z-3-(2-Формиламино-4-тиазолил)акриловая кислота (IIa, C₇H₆N₂O₃S). Бесцветные кристаллы. T_{пл} 283...284 °C. ИК спектр (таблетки KBr): 1690 см⁻¹. Спектр ПМР (DMSO-D₆): 6,15 и 6,68 (1H, д, J = 13 Гц), 7,98 (1H, с, 5-H), 8,62 (1H, с, HCO), 12,3 м. д. (2H, ш. с, NH и COOH). M⁺ 198 (198).

E-3-(2-Формиламино-4-тиазолил)акриловая кислота (IIб, C₇H₆N₂O₃S). Спектр ПМР (DMSO-D₆): 6,48 и 7,72 (1H, д, J = 16 Гц), 7,53 (1H, с, 5-H), 8,51 (1H, с, HCO), 12,5 м. д. (2H, ш. с, NH и COOH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Усова Е. Б., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1985. — № 2. — С. 272.
2. Крапивин Г. Д., Усова Е. Б., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 557.

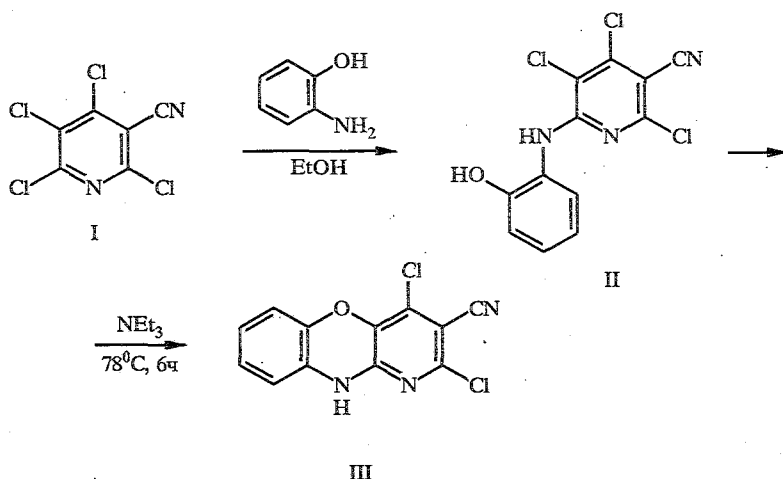
Е. Б. Усова, Г. Д. Крапивин, В. Г. Кульневич

Кубанский технологический университет,
Краснодар 350072

Поступило в редакцию 29.11.93

СИНТЕЗ 2,4-ДИХЛОР-3-ЦИАНОПИРИДО[2,3-*b*][1,4]БЕНЗОКСАЗИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 3-ЦИАНОТЕТРАХЛОРПИРИДИНА С *o*-АМИНОФЕНОЛОМ

Синтез аза-аналогов феноксазина, как правило, проводится в жестких условиях с использованием труднодоступных катализаторов и не обеспечивает высоких выходов целевых соединений [1, 2]. В то же время известно, что реакции полихлорированных пиридинов с анилинами протекают эффективно уже в мягких условиях и с достаточно высокими выходами [3]. Поэтому представлялось перспективным изучить возможность получения производных азафеноксазинов в реакции 3-цианотетрахлорпиридина с *o*-аминофенолом. Оказалось, что первой стадией этой реакции является нуклеофильное замещение атома хлора в положении 6 соединения I аминогруппой *o*-аминофенола с образованием соответствующего ариламинопиридина II с выходом 78%. Кипячение спиртового раствора соединения II в присутствии триэтиламина приводит к образованию соответствующего пиридо[2,3-*b*][1,4]бензоксазина III с выходом 90%.



Интересно отметить, что одним из основных направлений масс-спектральной фрагментации соединения II также является внутримолекулярная гетероциклизация, дающая фрагментный ион $[M-HCl]^+$ с m/z 277 (50%), дальнейшая фрагментация которого аналогична фрагментации соединения III. Выявленная способность соединения I легко вступать в реакции с бинуклеофильными агентами может найти важное применение в синтезе аза-аналогов других известных полиядерных гетероциклов.

2-(2-Гидроксифениламино)-3,4,6-трихлор-5-цианопиридин (II, C₁₂H₆Cl₃N₃O). $T_{пл}$ 295...297 °C. ИК спектр: 3360 (OH); 3300 (NH); 2240 см⁻¹ (C≡N). Спектр ПМР (ДМФА-*d*₇): 10,55 (1H, с, OH); 9,04 (1H, с, NH); 7,94 (1H, д, J = 4 Гц, 6-Н); 7,14 (1H, т, J = 4 Гц, 4-Н); 7,08 (1H, д, J = 4 Гц, 3-Н); 6,94 м. д. (1H, т, J = 4 Гц, 5-Н). Спектр ЯМР ¹³C (ДМФА-*d*₇): 98,6 (C(5));