

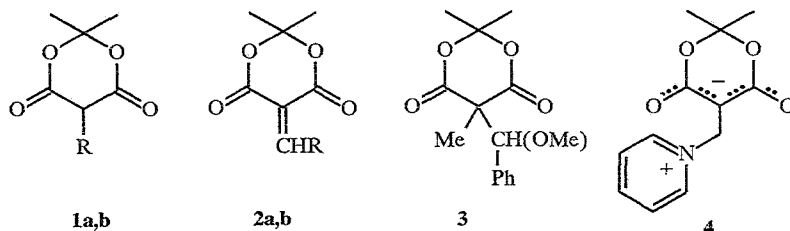
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
МЕТИЛИЗОПРОПИЛИДЕНМАЛОНАТА

Ключевые слова: изопропилиденмалонат, алкилирование, гидрирование.

Алкилизопропилиденмалонаты (1) обычно получают восстановлением илиденпроизводных 2 [1], так как при прямом алкилировании малоната 1a образуются только диалкилпроизводные. Однако метилизопропилиденмалонат (2a) представляет собой весьма неустойчивое соединение [2] и не пригоден для синтеза метилизопропилиденмалоната (1b). В [1] описан метод получения соединения 1b каталитическим гидрированием метил(α -метоксибензил)изопропилиденмалоната (3). Это трудоемкий, многостадийный синтез, требующий абсолютной сухой реакционной среды.

Мы предлагаем новый удобный метод синтеза соединения 1b из легко получаемого стабильного пиридинийметилизопропилиденмалоната 4 [2]. При восстановлении малоната 4 боргидридом натрия в метаноле получен метилизопропилиденмалонат 1b с выходом 50%. Отметим, что в [1] выход соединения 1b не указан.



a R = H, b R = Me

Метилизопропилиденмалонат. Раствор 0,05 моль соединения 4 [2] в 100 мл метанола перемешивают 1,5 ч с эквивалентным количеством боргидрида натрия при 15—25 °С и добавляют 250 мл 1 н. соляной кислоты. Получают соединение 1, R = Me (50%). Т. пл. 115—116 °С (Лит. [1]: 113—114 °С). Хроматографически однороден (пластинки Silufol в системе растворителей хлороформ—метанол—ледяная уксусная кислота, 9 : 1 : 1). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,55 (3H, д, CH₃); 1,82 (6H, с, 2CH₃); 3,64 (1H, д, CH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- G. Swoboda, J. Swoboda, F. Wessely, *Monatsh. Chem.*, **95**, 1283 (1964).
- M. Zia-Ebrahimi, G. Huffmann, *Synthesis*, N 2, 215 (1996).

Д. Р. Зицане, Э. Ю. Гудринице, И. А. Рийкуре, У. О. Калей^а

Рижский технический университет,
Рига LV-1048, Латвия
e-mail: gudr@rtu.ktf.lv

Поступило в редакцию 19.10.99

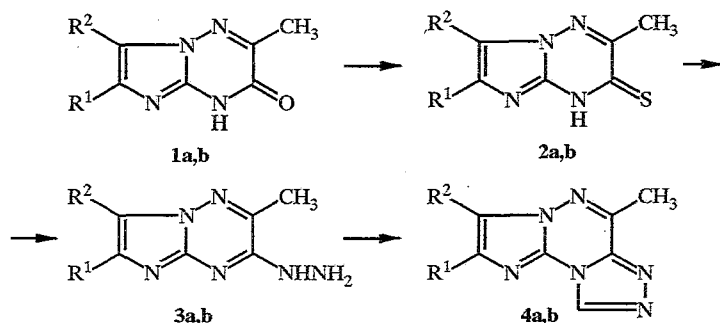
^аФирма «БАПЕКС», Рига LV-1048, Латвия

**СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,3-*d*]-1,2,4-ТРИАЗИНО-
[2,3-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛА И 2-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛИМИДАЗО-
[1,2-*b*]-1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,3-*d*]-1,2,4-ТРИАЗИНА**

Ключевые слова: 2-метил-1,2,4-триазоло[4,3-*d*]-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензи-
имидазол, имидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазоло[4,3-*d*]-1,2,4-триазин, гидразингидрат.

Кипячением (4 ч) 4Н-2-метил-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензиимидазол-3-она (1) [1] с пентасульфидом фосфора в диоксане получен тиоаналог 2а. Последний с выходом 52% синтезирован из лактама 1 и пентасульфида фосфора при кипячении в течение 3 ч в пиридине. Взаимодействием тиона 2а с гидразингидратом в этаноле при кипячении 1,5 ч получен 2-метил-3-гидразино-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензиимидазол (3а). Конденсацией 2 моль гидразинопроизводного 3а и 150 моль кипящей муравьиной кислоты в течение 4 ч синтезирован ранее не известный 2-метил-1,2,4-триазоло[4,3-*d*]-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензиимидазол (4а).

Аналогично из 4Н-2-метил-6-фенилимидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазин-3-тиона 2б [2] и гидразингидрата получено соединение 3б, гетероциклизацией которого при кипячении в течение 2 ч в муравьиной кислоте впервые синтезирован 2-метил-9-фенилимидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазоло[4,3-*d*]-1,2,4-триазин (4б).



3, 4 а R¹ + R² — сконденсированное бензольное кольцо; б R¹ = C₆H₅, R² = Н

4Н-2-Метил-1,2,4-триазино[2,3-*a*]бензиимидазол-3-тион (2а). Т. пл. 324—325 °С (из ДМФА). *R_f* 0,57. ИК спектр (КВr): 1090 см⁻¹ (C=O); 3200 см⁻¹ (N—H). УФ спектр (пропанол-2), λ_{max} (lg ε): 235 (4,16); 250 (3,81); 310 (4,27). Выход 63%. Найдено, %: С 55,59; Н 3,96; N 25,62. С₁₀Н₈Н₄С. Вычислено, %: С 55,54; Н 3,73; N 25,90.

Соединение 3а. Т. пл. >350 °С (из ДМФА). *R_f* 0,48. ИК спектр (КВr): 3070—3230 см⁻¹ (N—H). Выход 55%. Найдено, %: С 56,25; Н 4,89; N 39,51. С₁₀Н₁₀Н₆. Вычислено, %: С 56,07; Н 4,70; N 39,23.

2-Метил-3-гидразино-6-фенилимидазо[1,2-*b*]-1,2,4-триазин (3б). Т. пл. 225—226 °С (из смеси пропанол-2—ДМФА, 1 : 1). *R_f* 0,28. ИК спектр (КВr): 3230—3310 см⁻¹ (N—H). Выход 62%. Найдено, %: С 60,01; Н 5,28; N 34,76. С₁₂Н₁₂Н₆. Вычислено, %: С 59,99; Н 5,03; N 34,98.

Соединение 4а. Т. пл. 304—305 °С (из ДМФА). *R_f* 0,43. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 225 (15), M⁺ 224 (100), [M—HCN]⁺ 197 (5), [M—C₂H₂N₃]⁺ 156 (90), [(M—C₂H₂N₃)—HCN]⁺ 129 (8); фрагмент бензиимидазола — 116 (7), 104 (35), 90 (38), 77 (14). УФ спектр (пропанол-2), λ_{max} (lg ε): 260 (4,37); 298 (3,91). Выход 53%. Найдено, %: С 58,71; Н 3,45; N 37,73. С₁₁Н₈Н₆. Вычислено, %: С 58,92; Н 3,60; N 37,48.

Соединение 4б. Т. пл. 249—250 °С (из смеси пропанол-2—ДМФА, 1 : 1). *R_f* 0,74. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 251 (15), M⁺ 250 (98), [M—C₂H₂N₃]⁺ 129 (15), [(M—C₂H₂N₃)—HCN]⁺ 102 (12); фрагмент фенилимидазола — 156 (5), 116 (7), 103 (100), 77 (21). Выход 72%. Найдено, %: С 62,41; Н 4,12; N 33,79. С₁₃Н₁₀Н₆. Вычислено, %: С 62,39; Н 4,03; N 33,58.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Ho I-fu, A. R. Day, *J. Org. Chem.*, **38**, 3084 (1973).
2. В. П. Кругленко, А. А. Тимошин, Н. А. Клюев, Е. В. Логачев, М. В. Повстяной, *ХГС*, № 7, 981 (1986).

В. П. Кругленко, В. П. Гнидец, М. В. Повстяной

Херсонский государственный технический университет, Херсон 325008, Украина
e-mail: kstu@tlc.kherson.ua

Поступило в редакцию 23.11.99

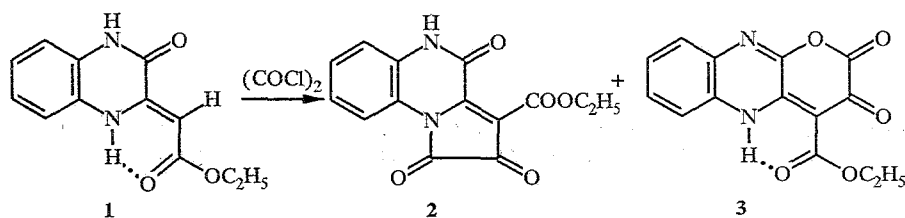
ХГС. — 2000. — № 1. — С. 112

НЕОБЫЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЕНАМИНА С ОКСАЛИЛХЛОРИДОМ

Ключевые слова: енамин гетероциклический; 2,3-дигидро-2,3-пирролдион; 2-хиноксалон; пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трион; пирано[2,3-*b*]хиноксалин-2,3-дион.

Реакция первичных енаминов с оксалилхлоридом — самый распространенный метод синтеза замещенных 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов [1]. Из гетероциклических енаминов — замещенных 1-метилден-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов [2], 3-метилден-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазин-2-онов [3], 2-метилден-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-4-онов [4] этим методом практически с количественными выходами получены соответствующие замещенные 2,3-дигидро-2,3-пирролдионы, аннелированные с азагетероциклами стороной [а]; о выделении и идентификации других продуктов сообщений нет.

При взаимодействии *Z*-3-этоксикарбонилметилден-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалона (1) с оксалилхлоридом кроме ожидаемого 3-этоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-триона (2) в качестве минорного продукта неожиданно образуется 4-этоксикарбонил-3,5-дигидро-2Н-пирано[2,3-*b*]хиноксалин-2,3-дион (3), идентифицированный по данным РСА.



По-видимому, в растворе исходного хиноксалона 1 присутствует небольшое количество (не идентифицируемое по данным спектров ПМР) таутомерной гидроксиминной формы — 3-гидрокси-2-этоксикарбонилметилден-1,2-дигидрохиноксалина, что приводит к возможности ацилирования оксалилхлоридом винильной группы СН и гидроксиминной группы ОН. Альтернативный путь образования соединения 3 — амид-гидроксиминная изомеризация в ходе реакции. Аналоги хиноксалона 1 — *Z*-3-фенацилиден-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалона — в аналогичных условиях гладко образуют 3-ароил-1,2,4,5-тетрагидро[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионы [1], а

описанная выше возможность альтернативного ацилирования не реализуется. Приведенная реакция представляет собой новый метод построения малодоступной конденсированной системы пирано[2,3-*b*]хиноксалина.

3-Этоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трион (2) и 4-этоксикарбонил-3,5-дигидро-2Н-пирано[2,3-*b*]хиноксалин-2,3-дион (3). К раствору 3,60 г (15,5 ммоль) хиноксалина 1 в 50 мл абсолютного хлороформа приливают раствор 1,37 мл (16,1 ммоль) оксалилхлорида в 2 мл абсолютного хлороформа, кипятят 55 мин, охлаждают, выпавший осадок соединения 3 отфильтровывают. Выход 0,67 г (15%). Т. пл. 194—196 °С (MeCN). ИК спектр: 3060 (N—H), 1795 (C(2)=O), 1661 см⁻¹ (C(3)=O, COOC₂H₅). Спектр ПМР (MeCN—D₃): 1,32 (3H, т, *J* = 7,0 Гц, CH₃); 4,37 (2H, к, *J* = 7,0 Гц, CH₂O); 7,72 (4H, м, C₆H₄); 13,90 м. д. (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 286 [M⁺].

Из маточного раствора отгоняют 40 мл растворителя, выпавший осадок соединения 2 отфильтровывают. Выход 2,70 г (60%). Т. пл. 179—181 °С (разл., MeCN). ИК спектр: 3122 (N—H), 178 (C(1)=O), 1740 (COO), 1720 (C(2)=O), 1672 см⁻¹ (C(4)=O). Спектр ПМР (MeCN—D₃): 1,34 (3H, т, *J* = 7,0 Гц, CH₃); 4,37 (2H, к, *J* = 7,0 Гц, CH₂O); 7,43 (4H, м, C₆H₄); 10,60 м. д. (1H, с, NH).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32888а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*, под ред. проф. Ю. С. Андрейчикова, Изд-во Пермского ун-та, Пермь, 91 (1994).
2. T. Sano, J. Toda, N. Maehara, Y. Tsuda, *Canad. J. Chem.*, **65**, 94 (1987).
3. А. Н. Масливец, И. В. Машевская, О. П. Красных, С. Н. Шуров, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **28**, 2545 (1992).
4. G. Kollenz, R. Theuer, W. Ott, E. Ziegler, *Ann.*, 1964 (1977).

А. Н. Масливец, О. В. Головнина, О. П. Красных, З. Г. Алиев

Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru

Поступило в редакцию 18.11.99

ХГС. — 2000. — № 1. — С. 113

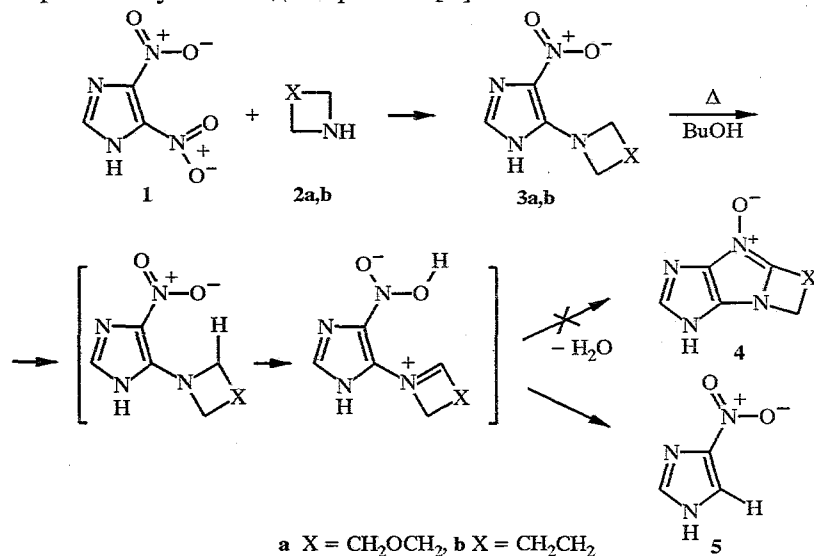
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ АМИНОГРУППЫ В 5-ДИАЛКИЛАМИНО-4-НИТРОИМИДАЗОЛЕ

Ключевые слова: нитроимидазол, *трет*-аминоэффект.

орто-Нитрозамещенные N,N-диалкиланилины термически циклизуются в N-оксиды бензимидазолов по механизму *трет*-аминоэффекта [1, 2], включающему перенос гидрид-иона с α-метиленового атома в N,N-диалкиламиногруппе на атом кислорода нитрогруппы (1,6-гидридный сдвиг) [3] с последующей циклизацией.

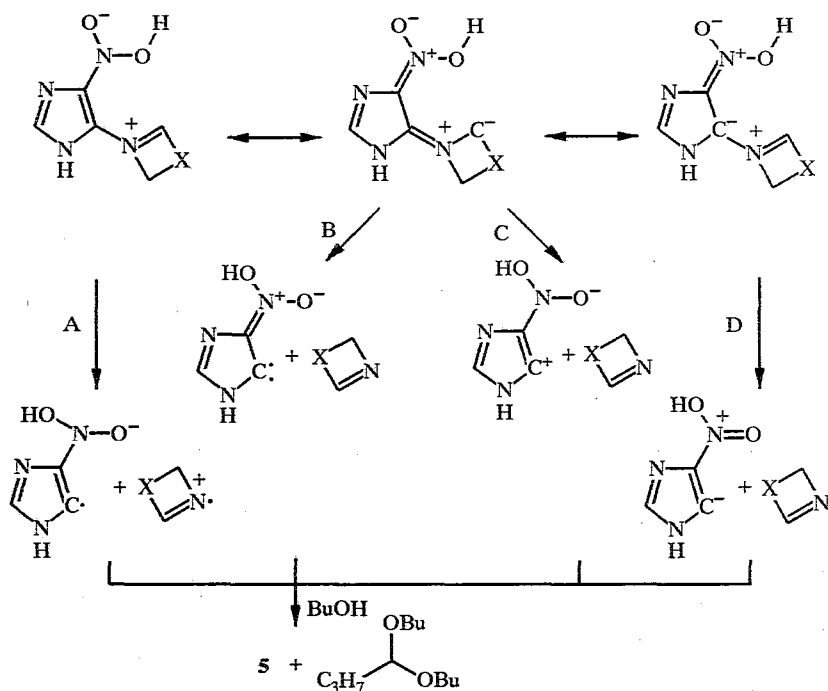
Реакцией 4,5-динитроимидазола (1) с диалкиламинами 2a,b нами были синтезированы 5-морфолино- и 5-пирролидино-4-нитроимидазолы 3a,b. При длительном нагревании (10 дней) соединений 3a,b в сухом бутаноле вместо

ожидаемого имидазоимидазола 4 с выходом 65% был выделен нитроимидазол 5, который идентичен (R_f , т. пл., ПМР и масс-спектрам) синтезированному по методике работы [4].



По-видимому, аналогично реакциям, описанным для нитроанилинов [1, 2], первоначально происходит так называемый [3] 1,6-гидридный сдвиг с образованием структуры 6. Однако циклизация в конденсированный имидазол 4 не протекает, а происходит разрыв связи C—N под действием бутанола.

Методом хромато-масс-спектрометрии в реакционной массе после 5 дней кипячения в бутаноле соединения 3а были обнаружены исходное соединение 3а ($R_T = 9,250$ мин, ($M^+ + 1$) 199), имидазол 4 (8,349 мин, ($M^+ + 1$) 114), дибутоксидбутан (5,491 мин, $M^+ 202$) и морфолин (4,880 мин, ($M^+ - 1$) 86). Таким образом, мы показали, что данная реакция протекает с образованием нитроимидазола 5 и масляного альдегида, который в растворе бутанола находится в виде ацетала.



Исходя из данных хромато-масс-спектрометрии можно предположить, что реакция протекает по механизму гомолитического расщепления связи $C-N^+$ (путь А) с образованием карбена (путь В) или по механизму гетерогенного расщепления (путь С и D). Так как нам не удалось выделить продукт отщепления морфолина, то вопрос о механизме остается открытым.

5-Морфолино-4-нитроимидазол (3а). Т. пл. 140 °С. ИК спектр (KBr): 3440, 3000, 2850, 2730, 2450, 1610, 1530, 1500 cm^{-1} . Спектр ПМР (ДМСО- d_6): 12,1 (1H, уш. с, NH); 6,93 (1H, с, $C_{H_{имидазол}}$); 3,75 (4H, т, $J = 4,9$ Гц, CH_2); 3,10 (4H, т, $J = 4,9$ Гц, CH_2). Найдено, %: N 31,60. $C_7H_{10}N_4O_3$. Вычислено, %: N 31,45.

4-Нитро-5-пирролидиноимидазол (3б). Т. пл. 200 °С (из спирта). Спектр ПМР (ДМСО- d_6): 12,5 (1H, уш. с, NH); 7,47 (1H, с, $C_{H_{имидазол}}$); 3,52 (4H, т, $J = 6,9$ Гц, CH_2); 1,90 (4H, т, $J = 6,9$ Гц, CH_2). Найдено, %: N 31,50. $C_7H_{10}N_4O_2$. Вычислено, %: N 31,22.

4-Нитроимидазол (5). Т. пл. 302—303 °С (разл.). По данным [4], т. пл. 303 °С (разл.). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 12,5 (1H, уш. с, NH); 8,29 (1H, с, $C_{H_{имидазол}}$); 7,83 (1H, с, $C_{H_{имидазол}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 114 (4,5), 113 (100), 97 (5,9), 83 (1,7), 70 (3,7), 69 (3,7), 67 (21), 66 (4,2), 55 (18).

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 98-03-33045а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Fielden, O. Meth-Cohn, H. J. Suschitzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, N 7, 696 (1973).
2. O. Meth-Cohn, H. J. Suschitzky, *Adv. Heterocycl. Chem.* 14, 211 (1972).
3. W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 109, 311 (1990).
4. Pat. 3631060 US, W. A. Sklarz, A. O. Epstein, *C. A.*, 76, 99662 (1972).

Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, В. С. Мокрушин

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: morjerine@htf.ural.ru

Поступило в редакцию 13.05.99

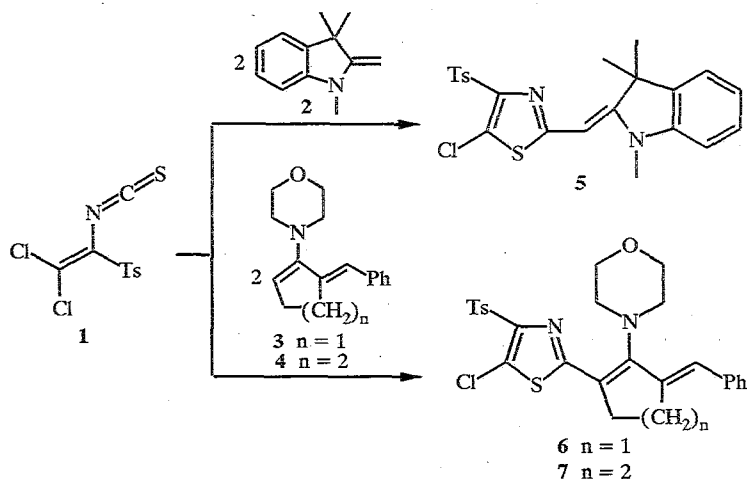
ХГС. — 2000. — № 1. — С. 114

УДОБНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЕНАМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ТИАЗОЛОВ

Ключевые слова: тиазолы, енамины, изотиоцианат.

Для построения замещенных тиазолов с енаминной группировкой использовались достаточно сложные подходы [1]. Нами показано, что для этой цели удобно применять циклоконденсацию 1-тозил-2,2-дихлорэтил-изотиоцианата (1) с различными C_{sp^2} -нуклеофилами (2—4), содержащими енаминный фрагмент.

Строение продуктов циклизации (5—7) подтверждено спектрами ЯМР 1H и согласуется с тем, что при обработке реагента 1 первичными и вторичными аминами образуются соответствующие производные 2-амино-5-хлортиазола [2].



2-(1,3,3-Триметил-2,3-дигидро-2-индолиденметил)-4-тозил-5-хлор-1,3-тиазол (5). К суспензии 8 ммоль изотиоцианата 1 в 16 мл ацетонитрила добавляют при охлаждении до 10–15 °С в течение 10 мин 16 ммоль реагента 2. Реакционную смесь перемешивают 18 ч при 20–25 °С, осадок отфильтровывают и промывают ацетонитрилом. Выход 82%. Спектр ПМР: 7,98 (2H, д, $J = 9$ Гц, Ar); 7,35 (2H, д, $J = 9$ Гц, Ar); 7,10–7,20 (2H, м, Ar); 6,92 (1H, т, $J = 9$ Гц, Ar); 6,66 (1H, д, $J = 9$ Гц, Ar); 5,14, 5,26 (1H, с, C=CH); 3,11 (3H, с, N—CH₃); 2,43 (3H, с, Ar—CH₃); 1,60 м. д. (6H, с, C—CH₃). Т. пл. 169 °С (ацетонитрил). Найдено, %: С 58,48; Н 4,68; N 6,59. С₂₂H₂₁ClN₂O₂S₂. Вычислено, %: С 59,38; Н 4,76; N 6,30.

Общая методика получения соединений 6 и 7. Смесь 3 ммоль изотиоцианата 1, 6 ммоль соединения 3 или 4 и 6 мл ацетонитрила перемешивают 50 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают водой.

2-(3-Бензилиден-2-морфолино-1-циклопентенил)-4-тозил-5-хлор-1,3-тиазол (6). Выход 35%. Т. пл. 228–230 °С (разл.) (из ацетонитрила). Спектр ПМР (ДМСО): 7,88 (2H, д, $J_{H-N} = 8$ Гц, Н аром.); 7,47 (4H, д, $J_{H-N} = 8$ Гц, Н аром.); 7,38 (2H, т, $J_{H-N} = 8$ Гц, Н аром.); 7,25 (1H, т, $J_{H-N} = 8$ Гц, Н аром.); 6,82 (1H, с, PhCH=); 3,85 (4H, м, O—CH₂); 3,16 (4H, м, N—CH₂); 2,91 (2H, м, CH₂); 2,83 (2H, м, CH₂); 2,40 м. д. (3H, с, Ar—CH₃). Найдено, %: С 60,70; Н 5,02; N 5,27. С₂₆H₂₅ClN₂O₃S₂. Вычислено, %: С 60,87; Н 4,91; N 5,46.

2-(3-Бензилиден-2-морфолино-1-циклогексенил)-4-тозил-5-хлор-1,3-тиазол (7). Выход 22%. Т. пл. 226 °С (разл.) (из 1,2-дихлорэтана). Спектр ПМР (CDCl₃): 8,00 (2H, д, $J_{H-N} = 8$ Гц, Н аром.); 7,33–7,39 (4H, м, Н аром.); 7,25–7,30 (3H, м, Н аром.); 6,96 (1H, с, PhCH=); 4,02 (4H, м, O—CH₂); 3,1–3,2 (4H, м, N—CH₂); 2,79 (2H, т, $J_{H-N} = 4$ Гц, CH₂); 2,62 (2H, т, $J_{H-N} = 4$ Гц, CH₂); 2,43 (3H, с, Ar—CH₃); 1,70 м. д. (2H, м, CH₂). Найдено, %: С 61,71; Н 5,03; N 6,45. С₂₇H₂₇ClN₂O₃S₂. Вычислено, %: С 61,53; Н 5,16; N 5,31.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Bogdanowicz, M. Kozicka, M. Lipowska, *J. prakt. Chem.*, 331, 231 (1989).
2. А. В. Харченко, С. О. Сеферов, В. С. Зябрев, В. А. Червоний, С. И. Вдовенко, Б. С. Драч, *Укр. хим. журн.*, 59, № 6, 637 (1993).

А. А. Толмачев, В. С. Зябрев^а, Н. В. Лысенко, Б. С. Драч^а

Институт органической химии НАН Украины,
Киев 252660
e-mail: dov@fosfor.kiev.ua

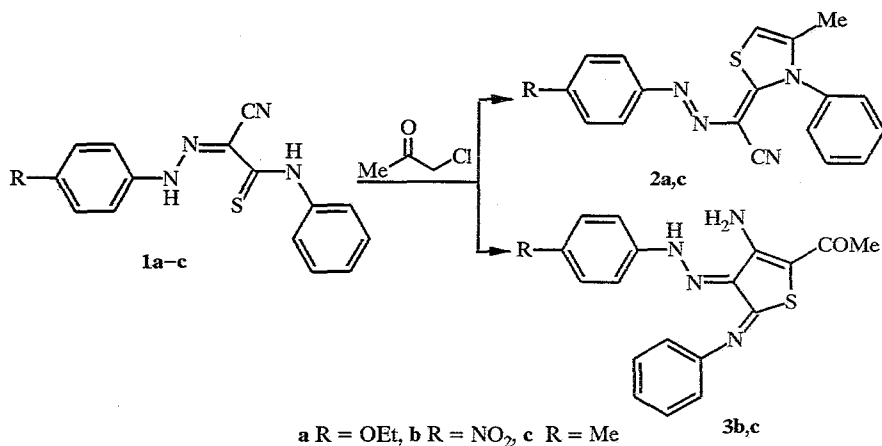
Поступило в редакцию 23.11.99

^аИнститут биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев 253660

ДВА НАПРАВЛЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 2-АРИЛГИДРАЗОНОТИОАЦЕТАМИДОВ В РЕАКЦИИ С ХЛОРАЦЕТОНОМ

Ключевые слова: арилгидразонотиоацетамиды, тиофен, гетероциклизация, хлорацетон.

Мы обнаружили, что реакция 2-арилгидразонотиоацетамидов **1** с хлорацетоном осуществляется по двум направлениям и в зависимости от свойств заместителя *R* приводит к образованию тиазолов **2** или тиофенов **3**. Присутствие в ароматическом кольце остатка арилгидразона электронодонорной этокси группы способствует образованию тиазола **2a**, а гидразон **1b**, содержащий электроноакцепторную нитрогруппу, подвергается внутримолекулярной циклизации в тиофен **3b**. Пограничной структурой, для которой реализуются оба направления реакции, является 2-циано-*N*-фенил-2-(*p*-толилгидразон)тиоацетамид **1c** — в этом случае наблюдалось образование как тиазола **2b**, так и тиофена **3c** (1 : 1).



Обнаруженные закономерности гетероциклизации 2-гидразонотиоацетамидов в купе с известной способностью гидразонной группы превращаться в амино- и гидроксифункции [1—3] под действием восстановителей и окислителей соответственно могут составить теоретическую основу методов синтеза производных 2-метилентиазола и 2,3-дииминотиофена.

(4-Метил-3-фенил-3*H*-тиазол-2-илиден)-(4-этоксифенилазо)ацетонитрил (**2a**). К раствору 0,2 г (0,062 ммоль) 2-циано-2-[(4-этоксифенил)гидразон]-*N*-фенилтиоацетамида **1** в 7 мл ДМФА добавляют 0,086 мл (0,062 ммоль) триэтиламина и по каплям 0,052 мл (0,062 ммоль) хлорацетона. Полученную смесь нагревают до 80 °С и выдерживают при перемешивании 1 ч, охлаждают льдом, осадок фильтруют, промывают водой. Выход 95%. Т. пл. 158—160 °С. Масс-спектр, m/z 362 [M^+]. Спектр ПМР (ДМСО-*D*₆): 7,60—7,58 (3H, м, CH_{аром}); 7,48—7,47 (4H, м, CH_{аром}); 6,87—6,81 (3H, м, CH_{аром}+CH_{тиаз}); 4,02 (2H, к, $J = 6,71$ Гц, CH₂CH₃); 1,92 (3H, с, CH₃); 1,36 (3H, т, $J = 6,71$ Гц, CH₂CH₃). Вычислено, %: С 66,30; Н 4,97; N 15,47; S 8,84. C₂₀H₁₈N₄OS. Найдено, %: С 66,54; Н 5,31; N 15,62; S 8,80.

3-Амино-2-ацетил-4-(4-нитрофенилгидразон)-5-фенилимино-4,5-дигидроотиофен (**3b**). Получают по методике, описанной для соединения **2a**. Выход 97%. Т. пл. 255—257 °С. Масс-спектр, m/z 381 [M^+]. Спектр ПМР (ДМСО-*D*₆): 13,93 (1H, уш. с, NH); 8,26 (2H, д, $J = 9,16$ Гц,

С_{Наром}); 7,97 (2H, д, $J = 9,16$ Гц, С_{Наром}); 7,82 (2H, уш. с, NH₂); 7,55—7,49 (2H, м, С_{Наром}); 7,41—7,38 (2H, м, С_{Наром}); 7,34—7,28 (2H, м, С_{Наром}); 2,12 (3H, с, СОСН₃). Вычислено, %: С 56,69; Н 3,94; N 18,37; S 8,40. С₁₈Н₁₅N₅O₃S. Найдено, %: С 56,33; Н 4,02; N 18,73; S 8,91.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-03-33044-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Prasad, A. Sahay, K. R. K. Singh, *Asian J. Chem.*, 10, 64 (1998).
2. J. Mlochowski, *Chem. Pap.*, 52, 45 (1998).
3. A. Kumor, P. Sharma, A. Nigam, N. Kapoor, *Bull. Electrochem.*, 13, 299 (1997).

Н. П. Бельская, И. В. Парамонов, М. В. Мухачева, В. А. Бакулев

Уральский государственный технический
университет, Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: belska@htp.ustu.ru

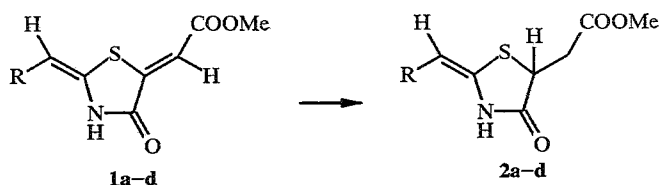
Поступило в редакцию 29.09.99

ХГС. — 2000. — № 1 — С. 118

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2,5-ДИМЕТИЛЕНТИАЗОЛИДИНОНА

Ключевые слова: восстановление, тиазолидинон, диметилацетиленкарбок-
силат.

При взаимодействии тиаоацетамидов с диметилацетиленкарбоксилатом образуются 2,5-диметилентиазолидин-4-оны (1) [1]:



1, 2 a R = COOEt, b R = CN, c R = CONH₂, d R = CONHPh

В данной работе мы исследовали реакцию восстановления металлическим цинком в уксусной кислоте соединений 1a—d. В реакции восстановления соединения 1a с выходом 85% было выделено индивидуальное соединение, в спектре ПМР которого кроме сигналов протонов этокси- и метоксигруппы наблюдалось четыре однопротонных сигнала при 5,43 (с); 4,28 (д, д, $^3J = 4,47$, $^3J = 8,07$ Гц); 3,02 (д, д, $^1J = 17,2$, $^3J = 4,47$ Гц) и 2,93 (д, д, $^3J = 8,07$ Гц). В масс-спектре данного соединения отмечен пик молекулярного иона 259 (25%).

Таким образом, на основании спектральных данных можно сделать вывод о восстановлении только одной двойной связи. Отнесение положения экзоциклической двойной связи в соединении 2a сделано на основании сравнения спектров ЯМР ^{13}C соединений 1a и 2a: в спектрах этих соединений

наблюдается сигнал углерода метиновой группы в положении 2 цикла при 92,8 и 91,7, атом С(2) при 150,5 и 154,3 м. д. соответственно для соединений 1а и 2а. Сигнал атома С(5) для соединений 1а наблюдается в области 140,5, а для 2а при 42,7 м. д.; сигнал углеродного атома метиновой группы в положении 5 цикла для соединения 1а при 115,8, а метиленовый атом углерода соединения 2а — при 37,5 м. д.

Таким образом, нами показано, что в указанных условиях происходит селективное восстановление экзоциклической двойной связи в положении 5 тиазольного цикла. Аналогичные результаты получены для соединений 2а—д.

2-Этоксикарбонилметилен-5-метоксикарбонилметилтиазолидин-4-он (2а). К суспензии 1 г соединения 1а в 4 мл уксусной кислоты добавляют 1,5 г цинковой пыли, перемешивают при 35 °С 24 ч, затем добавляют 100 мл воды и перемешивают 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из спирта. Выход 0,6 г (65%). Т. пл. 130 °С. Найдено, %: С 46,2; Н 5,1; N 5,5; S 12,5. С₁₀H₁₃NО₃S. Вычислено, %: С 46,32; Н 5,05; N 5,40; S 12,37.

2-Дианометилен-5-метоксикарбонилметилтиазолидин-4-он (2b). Выход 45%. Т. пл. 154 °С. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 1,8 (1H, уш. с, NH); 4,92 (1H, с, =CH); 4,57 (1H, д, д, J=4,88, J=7,93 Гц, CH); 3,64 (3H, с, ОСН₃); 3,12 (1H, д, д, J=4,88, J=17,19 Гц, CH); 3,08 (1H, д, д, J=17,19, J=7,93 Гц, CH). Найдено, %: N 13,0; S 15,3. С₈H₈N₂O₃S. Вычислено, %: N 13,20; S 15,11.

2-Карбаомилметилен-5-метоксикарбонилметилтиазолидин-4-он (2с). Выход 37%. Т. пл. >220 °С. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 12,2 (1H, уш. с, NH); 9,28 (1H, уш. с, NH); 5,10 (1H, с, =CH); 4,50 (1H, д, д, J=4,9, J=7,9 Гц, CH); 3,63 (3H, с, ОСН₃); 3,11 (1H, д, д, J=4,9, J=17,3 Гц, CH); 3,00 (1H, д, д, J=17,3, J=7,9 Гц, CH). Масс-спектр, m/z 232 (98). Найдено, %: N 12,3; S 14,2. С₈H₁₀N₂O₄S. Вычислено, %: N 12,17; S 13,93.

2-N-Фенилкарбаомилметилен-5-метоксикарбонилметилтиазолидин-4-он (2d). Выход 37%. Т. пл. 200 °С. Спектр ПМР (ДМСО-d₆): 11,8 (1H, уш. с, NH); 9,75 (1H, уш. с, NH); 7,58 (2H, д, J=7,3 Гц, ArH); 7,25 (2H, д, д, J=7,3, J=7,4 Гц, ArH); 6,97 (1H, т, J=7,4 Гц, ArH); 5,79 (1H, с, =CH); 4,18 (1H, д, д, J=4,7, J=8,5 Гц, CH); 3,64 (3H, с, ОСН₃); 3,04 (1H, д, д, J=17,4 Гц, CH); 2,88 (1H, д, д, J=17,4, J=8,5 Гц, CH). Найдено, %: N 9,0; S 10,6. С₁₄H₁₄N₂O₄S. Вычислено, %: N 9,14; S 10,47.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. S. Berseneva, A. V. Tkachev, Yu. Yu. Morzherin, W. Dehaen, I. Luyten, S. Toppet, V. A. Bakulev, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, N 14, 2133 (1998).

Ю. Ю. Моржерин, М. Ф. Костерина, А. С. Безбородов,
В. С. Берсенева, И. Луойтен^а, В. Дехан^а, В. А. Бакулев

Уральский государственный технический
университет, Екатеринбург 62002, Россия
e-mail: morjerin@ural.ru

Поступило в редакцию 29.10.99

^аDepartment of Chemistry, the Catholic University
of Leuven, Celestijnenlaan 200F, 3001 Leuven
(Heverlee), Belgium