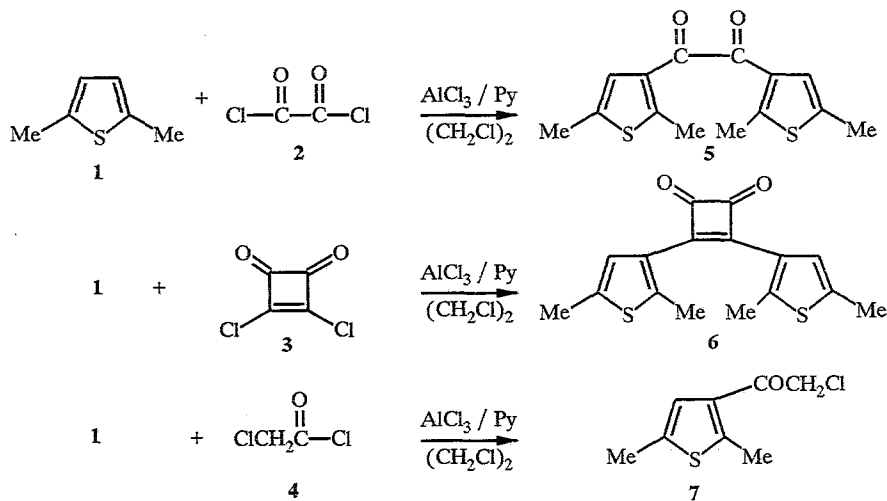


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

АЦИЛИРОВАНИЕ 2,5-ДИМЕТИЛТИОФЕНА
ПО ФРИДЕЛЮ—КРАФТСУ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНА

Ключевые слова: ацилирование 2,5-диметилтиофена, 3,4-дихлорбутендион-1,2, оксалилхлорид, α -С-протонирование тиофенового кольца, хлорацетилхлорид.

При ацилировании тиофена и его гомологов в присутствии AlCl_3 около половины исходного соединения связывается в виде стабильного σ -комплекса — продукта α -С-протонирования тиофенового цикла, в результате чего выходы целевых кетонов сравнительно невысоки [1]. Мы нашли, что использование пиридина в качестве акцептора хлористого водорода в реакциях ацилирования 2,5-диметилтиофена (1) по Фриделю—Крафтсу в присутствии хлористого алюминия различными ацилирующими агентами 2—4 дает возможность синтезировать соответствующие производные 2,5-диметилтиофена 5—7 с хорошими выходами (63—90%).



Роль пиридина, очевидно, заключается в разрушении упомянутого σ -комплекса и создании возможности увеличения выходов целевых продуктов. В обычных условиях реакции Фриделя—Крафтса без применения пиридина соединения 5—7 образуются с выходами 18, 22 и 57% соответственно. Строение продуктов 5, 6 подтверждено результатами элементного анализа, масс-спектров и спектров ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H дикетона 6 отличается от приведенного в патенте [2], где кроме спектра ЯМР ^1H других данных не имеется. Структура соединения 6 подтверждена также с помощью рентгеноструктурного анализа (данные будут опубликованы позже). Кетон 7 идентичен по температуре плавления описанному ранее.

К суспензии 14 г (0.105 моль) $AlCl_3$ в 30 мл 1,2-дихлортана в токе азота при перемешивании и охлаждении добавляют 0.105 моль хлорангидрида 2—4 в 20 мл дихлорэтана. Образовавшийся раствор охлаждают до -20 — -30 °С и добавляют по каплям 11.2 г (0.1 моль) 2,5-диметилтиофена 1. Реакционную смесь выдерживают при той же температуре еще 0.5—1 ч, затем добавляют 0.5 моль безводного пиридина и продолжают перемешивать реакционную смесь в течение 1 ч, после чего температуру доводят до комнатной и обрабатывают реакционную массу обычным способом.

Ди(2,5-диметилтиенил)этандион (5). Выход 67%. Т. пл. 123—124 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): M^+ 278 (100). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.83 (3H, с, CH_3); 2.20 (3H, с, CH_3); 2.47 (3H, с, CH_3); 2.74 (3H, с, $H_{нет}$); 5.30 (1H, с, $H_{нет}$); 6.67 м. д. (1H, с, $H_{нет}$). Найдено, %: С 60.16; Н 5.02; S 22.21. $C_{14}H_{14}O_2S_2$. Вычислено, %: С 60.40; Н 5.07; S 23.03.

1,2-Ди(2,5-диметилтиенил-3)циклобутендион (6). Выход 63%. Т. пл. 130—131 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): M^+ 302 (100). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.50 (6H, с, 2 CH_3); 2.42 (6H, с, 2 CH_3); 6.88 м. д. (2H, с, $H_{нет}$). В патенте [2] для соединения 6 приведен спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.41 (6H, с, 2 CH_3); 2.78 (6H, с, 2 CH_3); 7.01 м. д. (2H, с, $H_{нет}$). Найдено, %: С 63.53; Н 4.66; S 20.97. $C_{16}H_{14}O_2S_2$. Вычислено, %: С 63.55; Н 4.66; S 21.20.

2,5-Диметил-3-хлорацетилтиофен (7). Выход 90%. Т. пл. 55—56 °С. Лит. т. пл. 54.5—55 °С [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. И. Беленький, А. П. Якубов, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, 11, 424 (1975).
2. M. Matsuoka, H. Soejima, *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 04,134,061* [92134061]; *Chem. Abstr.*, 117, P152774 (1993).

В. З. Ширинян, Н. В. Костерина, А. В. Колотаев,
Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: lb@1september.ru

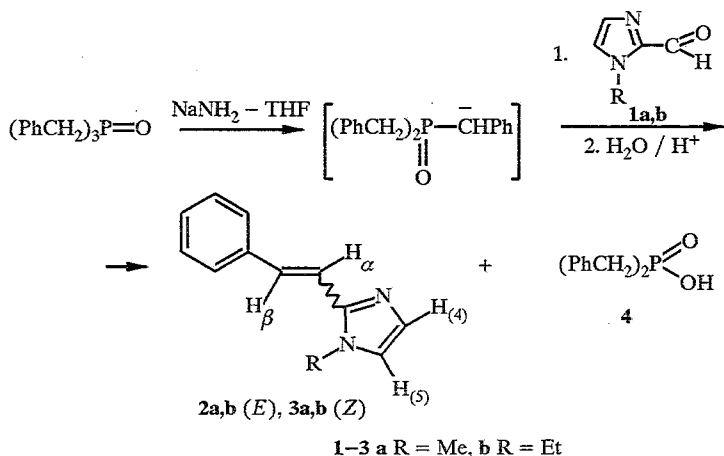
Поступило в редакцию 17.12.99

РЕАКЦИЯ 1-АЛКИЛ-2-ФОРМИЛИМИДАЗОЛА С ТРИБЕНЗИЛФОСФИНОКСИДОМ: ПРИМЕР СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ СТИЛЬБЕНА

Ключевые слова: 1-алкил-2-(2-фенилэтинил)-1H-имидазолы, 1-алкил-2-формилимидазолы, трибензилфосфиноксид, реакция Виттига—Хорнера.

2-Этенилимидазолы — строительные блоки для синтеза биологически активных соединений и перспективные лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов. Известен метод синтеза 2-винилбензимидазолов реакцией Виттига из 2-хлорметилбензимидазолов, трифенилфосфина и формальдегида [1]. Описан также многостадийный синтез 1-метил-2-(1-фенилвинил)-1H-имидазола последовательной обработкой 1-метил-1H-имидазола бутиллитием и ацетофеноном с дальнейшей дегидратацией образующегося гидроксипроизводного [2].

Здесь мы кратко сообщаем, что реакция доступных 1-алкил-2-формил-имидазолов **1a,b** [3] с трибензилфосфиноксидом, легко получаемым из красного фосфора и бензилхлорида [4], приводит к 1-алкил-2-(2-фенилэтил)-1Н-имидазолам преимущественно *E*-структуры **2a,b**. Содержание *Z*-изомеров **3a,b** не превышает 14%. Процесс реализуется в условиях и по схеме реакции Виттига—Хорнера (система NaNH_2 — ТГФ, 60—65 °С, 2 ч), хотя примеров успешного вовлечения в эту реакцию симметричных фосфиноксидов и гетероциклических альдегидов, по-видимому, до сих пор не известно.



В реакционной смеси идентифицированы также дибензилфосфиновая кислота (4) и *E*-стильбен, образующийся из трибензилфосфиноксида. Подобная реакция ранее описана на примере дифенилбензилфосфиноксида [5].

Таким образом, реакция альдегидов азольного ряда с доступным трибензилфосфиноксидом может стать удобным методом синтеза фенилэтил-имидазолов, гетероциклических аналогов стильбена — перспективных исходных соединений для получения красителей, оптических отбеливателей, комплексообразователей и лекарственных веществ (функциональные производные стильбена, обладающие фунгицидными и инсектицидными свойствами, выделены из ревеня, чемерицы, сосны, красного сандалового дерева [6]).

1-Метил-2-(2-фенилэтил)-1Н-имидазол (2a, 3a). Выход 42% (соотношение изомеров *E*-**2a**) и *Z*-**3a**) 7 : 1). Вязкая неперегоняющаяся жидкость. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц) для **2a**: 3.69 (3H, с, CH_3); 6.85 (1H, д, $J_{54} = 1.0$ Гц, 5-Н); 6.89 (1H, д, $J_{\alpha\beta} = 16.2$ Гц, α -Н); 7.06 (1H, д, $J_{45} = 1.0$ Гц, 4-Н); 7.20—7.52 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.56 м. д. (1H, д, $J_{\beta\alpha} = 16.2$ Гц, β -Н); для **3a**: 3.23 (3H, с, CH_3); 6.39 (1H, д, $J_{\alpha\beta} = 12.2$ Гц, α -Н); 6.79 (1H, д, $J_{54} = 1.2$ Гц, 5-Н); 6.80 (1H, д, $J_{\beta\alpha} = 12.2$ Гц, β -Н); 7.20—7.52 м. д. (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Химический сдвиг протона 4-Н не определен из-за наложения на сигналы других протонов. Найдено, %: С 77.69; Н 7.02; N 14.78. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 78.23; Н 6.56; N 15.20.

1-Этил-2-(2-фенилэтил)-1Н-имидазол (2b, 3b). Выход 52% (соотношение изомеров *E*-**2b**) и *Z*-**3b**) 6 : 1). Вязкая неперегоняющаяся жидкость. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц) для **2b**: 1.42 (3H, т, $^3J = 7.3$ Гц, CH_3); 4.05 (2H, кв, $^3J = 7.3$ Гц, CH_2); 6.87 (1H, д, $J_{\alpha\beta} = 15.8$ Гц, α -Н); 6.90 (1H, д, $J_{54} = 1.1$ Гц, 5-Н); 7.08 (1H, д, $J_{45} = 1.1$ Гц, 4-Н); 7.20—7.52 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.59 м. д. (1H, д, $J_{\beta\alpha} = 15.8$ Гц, β -Н); для **3b**: 1.18 (3H, т, $^3J = 7.3$ Гц, CH_3); 3.65 (2H, кв, $^3J = 7.3$ Гц, CH_2); 6.37 (1H, д, $J_{\alpha\beta} = 12.2$ Гц, α -Н); 6.77 (1H, д, $J_{\beta\alpha} = 12.2$ Гц, β -Н); 6.87 (1H, д, $J_{54} = 1.1$ Гц, 5-Н); 7.20—7.52 м. д. (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Химический сдвиг протона 4-Н не определен из-за наложения на сигналы других протонов. Найдено, %: С 78.29; Н 7.18; N 14.49. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 78.75; Н 7.12; N 14.13.

Дибензилфосфиновая кислота (4). Выход 61% (в реакции с 1a) и 79% (в реакции с 1b). Т. пл. 190 °С (из этанола) (лит. [7]: 191 °С). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц): 2.85 (4H, д, $^2J_{\text{HP}} = 16.9$ Гц, CH_2); 7.18—7.28 (10H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 9.02 м. д. (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , 90 МГц): 49.4 м. д. Найдено, %: С 68.92; Н 6.23; Р 12.71. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 68.29; Н 6.14; Р 12.58.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. И. Попов, З. Н. Нарезная, А. А. Зубенко, *ХГС*, № 8, 1104 (1978).
2. S. Ohta, M. Matsukawa, N. Ohashi, K. Nagayama, *Synthesis*, N 1, 78 (1990).
3. Л. В. Байкалова, Е. С. Домнина, Н. Н. Чипанина, А. В. Шулунова, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 5, 971 (1999).
4. Б. А. Трофимов, С. Ф. Мальшева, Н. К. Гусарова, Т. Н. Рахматулина, В. И. Дмитриев, С. И. Шайхудинова, М. Ф. Ларин, А. с. СССР 1680703; *Б. И.*, № 36, 108 (1991).
5. L. Hogner, G. Klahre, G. Toscano, H. Ertel, *Chem. Ber.*, 94, 1987 (1961).
6. П. Каррер, *Курс органической химии*, Госхимиздат, Ленинград, 558 (1962).
7. Л. И. Кудрявцева, Н. Г. Фещенко, *ЖОХ*, 51, Вып. 2, 478 (1981).

Н. И. Иванова, А. М. Реуцкая, С. Н. Арбузова, Л. В. Байкалова,
А. В. Афонин, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов

Иркутский институт химии СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: arbuzova@iriokh.ikr.ru

Поступило в редакцию 30.12.99

ХГС. — 2000. — № 2. — С. 262

СИНТЕЗ 1-АРОИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

Ключевые слова: 1-ароил-3,4-дигидроизохинолины, диметилбензилкарбинолы, ароилцианиды.

Продолжая исследования в области реакции Риттера для синтеза изохинолинов, мы обнаружили, что карбинолы 1a,b циклизуются с ароилцианидами с образованием соответствующих кетонов 2a,b:

Синтез осуществлен по методике работы [1]. Полученные кетоны 2a,b можно рассматривать в качестве потенциальных синтонов и биологически активных соединений.



1, 2 a R = H; 1, 2 b R = MeO; 2a Ar = Ph, b Ar = толил

1-Бензоил-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин (2a). Выход 82%. Т. пл. 59—60 °С (из пентана). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.20 (6H, с, 2CH_3); 2.76 (2H, с, CH_2); 6.90—8.13 м. д. (9H, м, аром. протоны). ИК спектр, cm^{-1} : 1670, 1610 (C=O, C=N). Найдено, %: С 82.0; Н 6.4; N 5.4. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено, %: С 82.1; Н 6.5; N 5.3.

1-(*o*-Толуоил)-3,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин (2b). Выход 81%. Т. пл. гидрохлорида 204—205 °С (из ацетонитрила). Спектр ЯМР ¹H основания (CDCl₃): 1.33 (6H, с, 2CH₃); 2.15 (3H, с, CH₃-Ar); 2.87 (2H, с, CH₂); 3.50 и 3.72 (оба с, 2CH₃O); 6.40 (1H, с, 5-H); 6.62 (1H, с, 8-H); 6.93—7.23 м. д. (4H, м, аром. протоны). ИК спектр, см⁻¹: 1665, 1610 (C=O, C=N). Найдено, %: С 67.3; Н 6.4; N 3.9; Cl 9.1. C₂₁H₂₃NO₃ · HCl. Вычислено, %: С 67.5; Н 6.5; N 3.8; Cl 9.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. С. Шкляев, Б. Б. Александров, Г. И. Леготкина, М. И. Вахрин, М. С. Гаврилов, А. Г. Михайловский, ХГС, № 11, 1560 (1983).
2. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, Е. В. Фешина, ХГС, № 2, 236 (1998).

А. Г. Михайловский

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600, Россия
e-mail: cheminst@mail.psu.ru

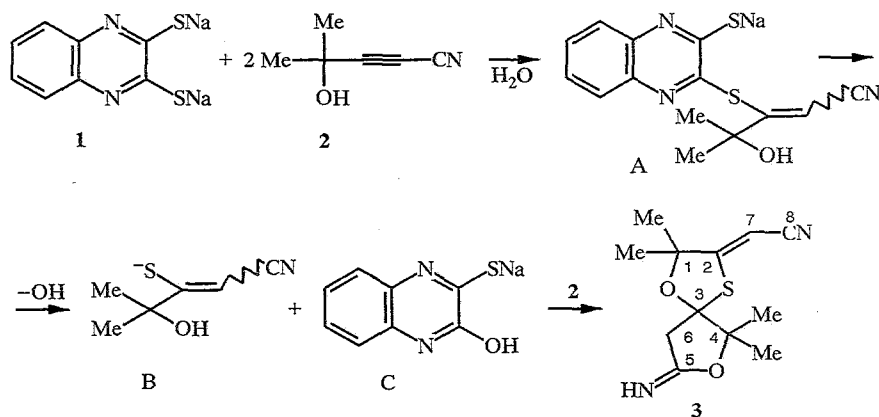
Поступило в редакцию 30.07.99

ХГС. — 2000. — № 2. — С. 264

НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ 2,3-ДИМЕРКАПТОХИНОКСАЛИНА С 4-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНОНИТРИЛОМ

Ключевые слова: 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрил, 2,3-димеркаптохиноксалин, 8-имино-2,2,6,6-тетраметил-1,7-диокса-4-гиаспиро[4.4]нонан, внутримолекулярная циклизация.

При взаимодействии динатриевой соли 2,3-димеркаптохиноксалина (1) с 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрилом (2) в воде вместо вероятных *S*-моно- или *S,S*-диаддуктов неожиданно в одну стадию образуется 8-имино-2,2,6,6-тетраметил-3-цианометилен-1,7-диокса-4-гиаспиро[4.4]нонан (3).



Спироцикл 3 был получен ранее реакцией ацетилен 2 с сульфид-анионом [1]. По-видимому, его образование идет через стадию присоединения хиноксалина к тройной связи спирта 2 с дальнейшим расщеплением аддукта А гидроксид-ионом на винилтиоанион В и, вероятно, гидроксипроизводное С. Взаимодействие образующегося тиоаниона В со второй молекулой спирта 2 приводит к внутримолекулярной циклизации в тиаспироцикл 3.

8-Имино-2,2,6,6-тетраметил-3-цианометилен-1,7-диокса-4-тиаспиро[4.4]нонан (3). Смесь 0.24 г (1 ммоль) динатриевой соли 2,3-димеркаптохиноксалина 1 и 0.22 г (2 ммоль) ацетилен (1) в 10 мл воды перемешивают 20 ч при 20—25 °С. Удаляют воду и колоночной хроматографией (элюент хлороформ—бензол—этанол, 20 : 4 : 1) выделяют 0.37 г (74%) соединения 3. Т. пл. 65—67 °С (пересаживание из хлороформа в гексан) (в работе [1] т. пл. 64—65 °С). ИК спектр, см^{-1} : 750, 800, 890, 940, 980, 1100, 1130, 1200, 1210, 1300, 1380, 1430, 1620, 1640, 2210, 2850, 2930, 2970, 3040, 3310. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.62; 1.64; 1.66; 1.74 (12H, с, 4CH₃); 3.44 (2H, с, CH₂); 5.17 (1H, с, =CH); 7.34 м. д. (1H, с, =NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.49; 26.63; 29.75; 30.26 (Me); 29.33 (C₍₆₎); 84.84 (C₍₇₎); 90.77 (C₍₄₎); 94.98 (C₍₁₎); 101.07 (C₍₃₎); 119.75 (C₍₈₎); 169.85 (C₍₂₎); 171.04 (C₍₅₎) м. д. Нумерация атомов углерода в молекуле 3 показана на схеме.

Предполагаемый второй продукт реакции — натриевое производное 2-гидрокси-3-меркаптохиноксалина (С) — прочно удерживается сорбентом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-19-97536).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Трофимов, Ю. М. Скворцов, А. Г. Мал'кина, А. И. Гритса, *Sulfur Lett.*, 11 (4—5), 209 (1990).

Л. В. Андриянкова, А. Г. Малькина,
С. А. Живетьев, Б. А. Трофимов

*Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань 420088,
Россия
e-mail: mamedov@iopc.kcn.ru*

Поступило в редакцию 22.12.99

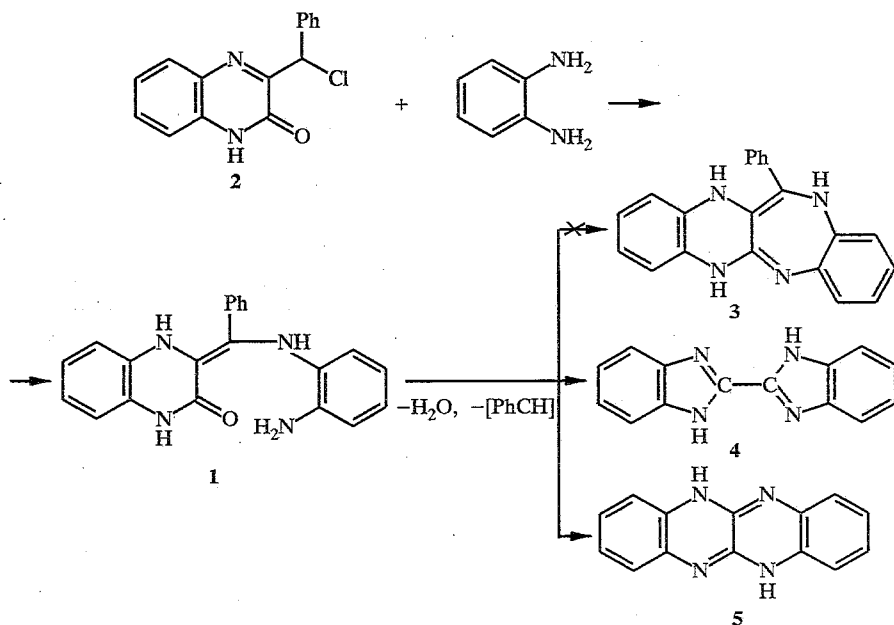
ХГС. — 2000. — № 2. — С. 265

ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ

3- $[\alpha$ -(2'-АМИНОФЕНИЛАМИНО)БЕНЗИЛИДЕН]-2-ОКСО-1,4-ДИГИДРОХИНОКСАЛИНА В 2,2'-БИСБЕНЗИМИДАЗОЛ С ЭЛИМИНИРОВАНИЕМ БЕНЗИЛИДЕНОВОГО ФРАГМЕНТА

Ключевые слова: бензодиазепинохиноксалин, 2,2'-бисбензимидазол, дигидрохиноксалино[2,3-*b*]хиноксалин, 2-оксо-1,4-дигидрохиноксалин, циклодегидратация.

При попытке циклодегидратации продукта 1, получаемого взаимодействием 3-(α -хлорбензил)-1,2-дигидро-2-оксохиноксалина (2) с *o*-фенилендиамином, в бензодиазепинохиноксалин (3) мы обнаружили, что неожиданно происходит разрыв связи С—С, элиминирование бензилиденового фрагмента и образование с хорошим выходом 2,2'-бисбензимидазола (4). Это превращение хорошо протекает как при плавлении соединения 1, так и при кипячении его в уксусной кислоте.



Полученный продукт по электронному спектру идентичен известному соединению 4 [1]; его строение подтверждено масс-спектральными данными, спектрами ЯМР ¹H и ¹³C. В неперекристаллизованном продукте, судя по полосам поглощения в видимой области спектра и желто-зеленой флуоресценции растворов [2], присутствует примесь изомерного бисбензимидазолу 4 дигидрохиноксалино [2,3-*b*]хиноксалина (5).

3-[α-(2'-N-Аминофениламино)бензилиден]-2-оксо-1,4-дигидрохиноксалин (1). Раствор 1.00 г (3.70 ммоль) хиноксалина 2 и 0.44 г (4.07 ммоль) *o*-фенилендиамин в 10 мл ДМСО выдерживают 7 сут при комнатной температуре, выливают в воду, обрабатывают водным раствором Na₂CO₃. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и эфиром. Т. пл. >200 °С (с разл., *i*-PrOH). Выход 0.99 г (78%). ИК спектр (нуйол, см⁻¹): 1600, 1663, 3040, 3240, 3342. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆): 4.88 (с, 1H, NH); 6.59—8.24 (м, 13H, C₆H₅, 2C₆H₄); 9.92 (с, 1H, NH); 13.22 м. д. (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: C 73.93; H 5.33; N 15.97. C₂₁H₁₈N₄O. Вычислено, %: C 73.67; H 5.30; N 16.36.

2,2'-Бисбензимидазол (4). А. Раствор 0.30 г (0.88 ммоль) соединения 1 в 5 мл AcOH кипятят 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают *i*-PrOH (2 × 5 мл). Выход 0.17 г (83%). Т. пл. >360 °С (AcOH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆): 6—6.38 (м, 4H); 6.45—6.83 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C {¹H} (ДМСО-d₆ + ацетон-d₆, 9:1): 143.25 (с, C(2), C(2)'); 139.74 (уш. с, C(3a), C(3a'), C(7a), C(7a')); 122.72 (д. д., *J* = 159.80, 8.20; C(4), C(4'), C(7), C(7)'); 115.31 м. д. (уш. д. т., *J* = 161.91, 5.4; C(5), C(5'), C(6), C(6')). В масс-спектре пик молекулярного иона, *m/z* 234 (100%), точное значение массы соответствует составу C₁₄H₁₀N₄.

Б. Расплав 0.30 г (0.88 ммоль) соединения 1 выдерживают 5 мин при 250—260 °С, охлаждают, добавляют 5 мл диоксана, доводят до кипения, оставляют на 1 ч, кристаллы отфильтровывают и промывают ацетоном. Выход 0.15 г (73%) вещества, идентичного полученному в уксусной кислоте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Kumar, H. K. Sinha, S. K. Dogra, *Can. J. Chem.*, 67, 1200 (1989).
2. G. M. Badger, P. J. Nelson, *Austr. J. Chem.*, 16, 445 (1963).

А. А. Калинин, В. А. Мамедов, И. Х. Ризванов,
Ю. Я. Ефремов, Я. А. Левин

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань 420088,
Россия

e-mail: mamedov@iopc.kcn.ru

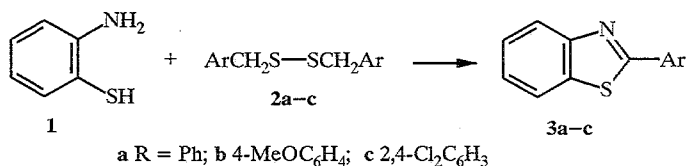
ХГС. — 2000. — № 2. — С. 266

Поступило в редакцию 22.12.99

СИНТЕЗ 2-АРИЛБЕНЗОТИАЗОЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ *o*-АМИНОТИОФЕНОЛА С БИС(АРИЛМЕТИЛ)ДИСУЛЬФИДАМИ

Ключевые слова: *o*-аминотиофенол, 2-арилбензотиазолы, бис(арилметил)дисульфиды.

Взаимодействие симметричных дисульфидов с тиолами приводит к несимметричным дисульфидам [1]. При нагревании эквимольных количеств *o*-аминотиофенола (1) и бис(арилметил)дисульфидов 2a—c в ДМФА или *N*-метил-2-пирролидоне при 130—140 °С в течение 8—10 ч вместо ожидаемых несимметричных дисульфидов с выходами 54—73% нами получены 2-арилбензотиазолы 3a—c.



Границы применения и вероятный механизм описанной реакции являются предметом дальнейшего исследования.

2-Фенилбензотиазол (3a). Выход 54%. Т. пл. 115—116 °С (из этанола). Лит. т. пл. 114 °С [2].

2-(4'-Метоксифенил)бензотиазол (3b). Выход 58%. Т. пл. 131.5—132 °С (из этанола). Лит. т. пл. 134—135 °С [3].

2-(2',4'-Дихлорфенил)бензотиазол (3c). Выход 73%. Т. пл. 144—145 °С (из этанола). Лит. т. пл. 144 °С [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Brzenska, A. L. Ternay, Jr., *J. Org. Chem.*, **59**, 8239 (1996).
2. V. I. Cohen, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 13 (1979).
3. K. Tust, L. Gattermann, *Ber.*, **25**, 3528 (1892).
4. F. Kröhnke, H. Leister, *Chem. Ber.*, **91**, 1479 (1958).

В. З. Ширинян, С. Ю. Мелкова,
Л. И. Бельский, М. М. Краюшкин

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: lb@1september.ru

Поступило в редакцию 17.12.99

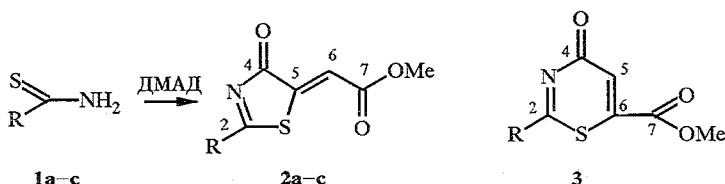
ХГС. — 2000. — № 2. — С. 268

РЕАКЦИИ ТИОАМИДОВ ГЕТАРЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕНДИКАРБОКСИЛАТОМ

Ключевые слова: диметилацетилендикарбоксилат, имидазол, тиазолин, тиаомид.

Реакции тиаомидов гетаренкарбонных кислот с диметиловым эфиром ацетилендикарбонной кислоты (ДМАД) в литературе не описаны. В принципе при их проведении можно было ожидать образования производных как тиазолина, так и тиазина, а также их смеси [1].

Мы обнаружили, что при взаимодействии 3-фенил-5-метилизоксазол-4-карботиамида (1a), 5-этилтио- и 5-бензилтиоимидазол-4-карботиамидов (1b,c) с ДМАД в этаноле при комнатной температуре образуются индивидуальные соединения 2a—c, содержащие тиазолиновый цикл.



1a—c

2a—c

3

a R = 5-метил-3-фенилизоксазол-4-ил, b 5-(этилтио)имидазол-4-ил,
c 5-(бензилтио)имидазол-4-ил

Структура продуктов циклизации 2a—c как тиазолин-4-онов подтверждена данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Так, величины дальних констант $\text{H}—^{13}\text{C}$ в спектре соединения 2a равны 1.0 Гц для $\text{C}(7)—\text{H}(6)$ и 4.0 Гц для $\text{C}(4)—\text{H}(6)$, что согласуется с тиазолиновой структурой 2, но противоречит структуре 3 с тиразиновым циклом [1]. Характерной для тиазолинового цикла является также величина химического сдвига $\text{C}(4)$ соединений 2a,b при ~180 м. д. Соответствующий сигнал для тиразинового цикла проявляется в более сильном поле — при 158—162 м. д. [2].

Метил-4-(5-метоксикарбонилметилден-4-оксотиазолин-2-ил)-3-фенил-5-изоксазол (2a). К раствору тиамида 1 (0,01 моль) в этаноле добавляют ДМАД (0,01 моль). Смесь перемешивают при ~20 °C и через 2 ч отфильтровывают желтый осадок продукта 2a. Выход 36%. Т. пл. 228—231 °C (из ацетона). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.97 (3H, с, CH_3); 3.80 (3H, с, CH_3); 7.04 (1H, с, =CH); 7.50—7.60 м. д. (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 183.2 ($\text{C}(2)$); 180.8 ($\text{C}(4)$, д, $^3J = 4.0$ Гц); 142.2 ($\text{C}(5)$, д, $^2J = 1.0$ Гц); 122.6 ($\text{C}(6)$, $J = 173.0$ Гц); 165.7 м. д. ($\text{C}(7)$, $^2J = 1.0$ Гц). Найдено, %: C 59.03; H 3.87; N 8.76; S 10.20. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 58.60; H 3.70; N 8.54; S 9.76.

2-(5-Этилтиоимидазол-4-ил)-5-метоксикарбонилметилден-4-он (2b). Получают аналогично соединению 2a из 5-этилтиоимидазол-4-карботиамида. Выход 50%. Т. пл. 250—252 °C (из этанола). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$): 1.32 (3H, т, CH_3); 3.25 (2H, к, CH_2); 3.80 (3H, с, OCH_3); 6.85 (1H, с, =CH); 8.15 м. д. (1H, с, =CH). Найдено, %: C 44.89; H 3.92; N 14.32; S 22.0. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 44.42; H 3.73; N 14.13; S 21.56.

2-(5-Бензилтиоимидазол-4-ил)-5-метоксикарбонилметилден-4-он (2c). Получают аналогично 2a из 5-бензилтиоимидазол-4-карботиамида. Выход 71%. Т. пл. 232 °C (с разл.) (из этанола). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$): 3.80 (3H, с, OCH_3); 4.53 (2H, к, CH_2); 6.87 (1H, с, =CH); 7.2—7.5 (5H, м, Ph); 8.20 м. д. (1H, с, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$): 182.2 ($\text{C}(2)$, с); 180.7 ($\text{C}(4)$); 144.6 ($\text{C}(5)$); 119.3 ($\text{C}(6)$); 165.8 ($\text{C}(7)$). Найдено, %: C 53.32; H 4.11; N 11.46; S 18.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: C 53.5; H 3.93; N 11.67; S 17.78.

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

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*, 2133 (1998).
2. U. Vogeli, W. Von Philipsborn, K. Nagarajon, M. D. Nair, *Helv. chim. acta*, 61, 607 (1978).

В. С. Берсенева, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин

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

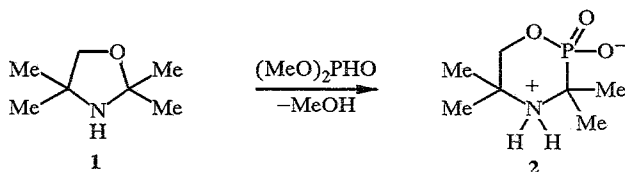
Поступило в редакцию 30.09.99

ХГС. — 2000. — № 2. — С. 269

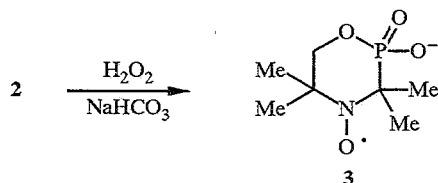
ВНЕДРЕНИЕ АТОМА ФОСФОРА В 1,3-ОКСАЗОЛИДИНОВЫЙ ЦИКЛ. СТАБИЛЬНЫЙ β -ФОСФОННИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ С ЗАКРЕПЛЕННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

Ключевые слова: диметилфосфит, нитроксилы, 1,4,2-оксаазафосфорины, 1,3-оксазолины, внедрение в цикл, свободные радикалы.

Нами обнаружено, что при взаимодействии 2,2,4,4-тетраметил-1,3-оксазолидина (1) с диметилфосфитом происходит внедрение в цикл атома фосфора и образуется внутренняя соль тетраметильного производного 2-гидрокси-2-оксо-1,4,2-оксаазафосфоринана (2), строение которой подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Реакция сопровождается деметилированием одной из сложноэфирных функций.



Окисление этого гетероцикла в водном или ацетонитрильном растворе перекисью водорода в присутствии бикарбоната натрия дает зафиксированный методом ЭПР пространственно экранированный стабильный нитроксильный радикал 3 с эндоциклическими нитроксильным центром и атомом фосфора.



По константам сверхтонкого взаимодействия этот радикал сильно отличается от других β -фосфонитроксильных радикалов — как линейных типа $\text{ABP(O)CMe}_2\text{N(O}^*)\text{Bu-t}$ [1, 2], так и с нитроксильным центром в пирролиновом цикле, но с экзотическим β -атомом фосфора [3]: величина a^{P} мала, причем $a^{\text{P}} < a^{\text{N}}$, и слабо зависит от природы растворителя (в ацетонитриле a^{P} 4.6 Гс, a^{N} 16.4 Гс, в воде соответственно 6.2 и 16.9 Гс). Причиной последовательного уменьшения сольвенточувствительности величин a^{P} β -фосфонитроксильных при включении в цикл нитроксильного центра [3], а затем и атома фосфора (в радикале 3) служит обеднение конформационного состава радикалов в связи с выключением вращения вокруг связей С—N и дополнительно вокруг связи С—P при переходе к описываемому оксаазафосфоринановому нитроксиду 3.

3,3,5,5-Тетраметил-2-оксо-2-оксидо-1,4,2-оксаазониафосфоринан (2). Раствор 12.9 г (0.10 моль) оксазолидина 1 и 33.1 г (0.30 моль) диметилфосфита в 100 мл толуола нагревают 40 ч при перемешивании при 110 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают метанолом. Выход 5.80 г (30%). Т. пл. 292—293 °С (метанол). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O): 13 м. д. Найдено, %: С 43.23; Н 8.33; N 6.82; P 16.07. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 43.52; Н 8.35; N 7.25; P 16.03.

Генерирование 3,3,5,5-тетраметил-2-оксо-2-оксидо-4-оксил-1,4,2-оксаазафосфоринана 3. Раствор 0.05 г соединения 3, 0.02 г NaHCO_3 и 0.14 г 32% водной H_2O_2 в 3 мл воды или ацетонитрила выдерживают 10 ч при комнатной температуре, далее регистрируют спектр ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33404).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. А. Левин, Е. И. Воркунова, *Гомолитическая химия фосфора*, Наука, Москва, 1978.
2. А. В. Ильясов, И. Д. Морозова, А. А. Вафина, М. Б. Зуев, *Спектры ЭПР и стереохимия фосфорсодержащих свободных радикалов*, Наука, Москва, 1985.
3. A. Rockenbauer, A. Mercier, F. Le Moigne, G. Plive, P. Tordo, *J. Phys. Chem., A*, 101, 7965 (1997).

Я. А. Левин, С. Ф. Кадырова, В. И. Морозов,
А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, А. В. Ильясов

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань 420088,
Россия
e-mail: lev@iopc.kcn.ru

Поступило в редакцию 22.12.99

ХГС. — 2000. — № 2. — С. 270