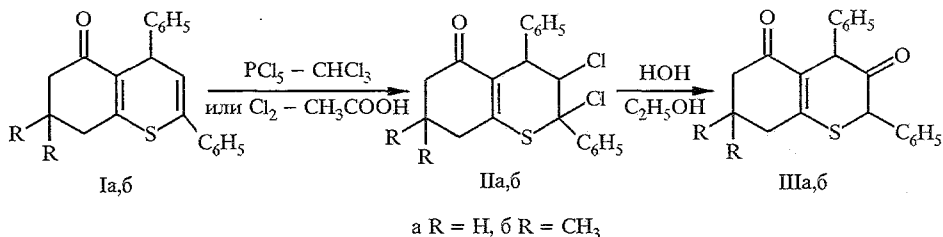


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НЕОБЫЧНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ
5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО-4Н-ТИОХРОМЕНОВ
С ПЕНТАХЛОРИДОМ ФОСФОРА

Карбонильные соединения с пентахлоридом фосфора образуют продукты нуклеофильного замещения — соответствующие *гем*-дигалогенпроизводные [1]. В литературе описаны отдельные случаи электрофильного присоединения хлора по двойной связи при действии пентахлорида фосфора [2].

Изучая отношение пентахлорида фосфора к замещенным 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромена Ia,b (соотношение реагентов 1,3 : 1), мы обнаружили, что в хлороформе при комнатной температуре и выдерживании реакционной смеси в течение 10 ч не наблюдается взаимодействие с карбонильной группой и образуются продукты присоединения хлора по двойной связи гетероциклической части молекулы — 5-оксо-2,3-дихлор-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2Н-тиохромены IIa,b, идентичные соединениям, полученным нами при хлорировании оксотиохроменов Ia,b в уксусной кислоте.



Соединения IIa,b при нагревании в водном этаноле легко гидролизуются с образованием соответствующих 3,5-диоксо-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2Н-тиохроменов IIIa,b. Невозможность реакции оксосоединений Ia,b с пентахлоридом фосфора по кетогруппе обусловлена в данном случае, вероятно, не только электронными, но и стерическими факторами.

Взаимодействие оксогидротиахроменов Ia,b с хлором и пентахлоридом фосфора осуществляли по общепринятым методикам [3, 4].

5-Оксо-2,4-дифенил-2,3-дихлор-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2Н-тиохромен (IIa). $T_{пл}$ 154...155 °С (этанол). Выход 80%. ИК спектр (вазелиновое масло): 1680 (C=O), 1645 $см^{-1}$ (C=C). Спектр ПМР (CDCl₃): 2,25 (6H, м, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂); 4,43 (1H, д, д, ³J=9,5, ⁵J=1,7 Гц, 4-H); 4,83 (1H, д, ³J=9,5 Гц, 3-H); 7,29 (8H, м, Наром); 7,69 м. д. (2H, м, Наром). Найдено, %: С 64,44; Н 4,87; Cl 18,17; S 8,20. C₂₁H₁₈Cl₂OS. Вычислено, %: С 64,78; Н 4,63; Cl 18,25; S 8,23.

7,7-Диметил-5-оксо-2,4-дифенил-2,3-дихлор-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2Н-тиохромен (IIб). $T_{пл}$ 159...160 °С (этанол). Выход 76%. ИК спектр (вазелиновое масло): 1685 (C=O), 1645 $см^{-1}$ (C=C). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,06 (3H, с, 7-Me); 1,08 (3H, с, 7-Me); 7,22 (2H, с, 8-CH₂); 2,42 (2H, д, ⁵J=1,7 Гц, 6-CH₂); 4,40 (1H, д, д, ³J=9,4, ⁵J=1,7 Гц, 4-H); 4,86 (1H, д, ³J=9,4 Гц, 3-H); 7,29 (8H, м, Наром); 7,69 м. д. (2H, м, Наром). Найдено, %: С 66,57; Н 5,26; Cl 17,55; S 7,38. C₂₃H₂₂Cl₂OS. Вычислено, %: С 66,18; Н 5,27; Cl 17,02; S 7,67.

3,5-Диоксо-2,4-дифенил-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2Н-тиохромен (IIIa). $T_{пл}$ 146...147 °С (этанол). Выход 92%. ИК спектр (вазелиновое масло): 1710, 1675 (C=O), 1654 $см^{-1}$ (C=C). Спектр ПМР (CDCl₃): 2,45 (6H, м, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂); 4,91 (1H, д, ⁴J=2,7 Гц, 2-H); 5,22 (1H, д, ⁴J=2,6 Гц, 4-H); 7,40 (6H, м, Наром); 7,52 (2H, м, Наром); 7,86 м. д. (2H, м, Наром). Найдено, %: С 75,60; Н 5,46; S 9,47. C₂₁H₁₈O₂S. Вычислено, %: С 75,45; Н 5,39; S 9,58.

7,7-Диметил-3,5-диоксо-2,4-дифенил-3,4,5,6,7,8-гексагидро-2Н-тиохромен (ШБ). $T_{пл}$ 125...126 °С (этанол). Выход 94%. ИК спектр (вазелиновое масло): 1705, 1665 (C=O), 1640 $см^{-1}$ (C=C). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,09 (6H, с, два 7-Me); 2,21 (2H, с, 8-CH₂); 2,45 (2H, д, $^5J = 1,4$ Гц, 6-CH₂); 4,93 (1H, д, $^4J = 2,7$ Гц, 2-H); 5,19 (1H, д, $^4J = 2,6$ Гц, 4-H); 7,32 (6H, м, Наром); 7,52 (2H, м, Наром); 7,86 м. д. (2H, м, Наром). Найдено, %: С 76,03; Н 6,31; S 8,53. C₂₃H₂₂O₂S. Вычислено, %: С 76,24; Н 6,07; S 8,84.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридланд С. В., Чернокальский Б. Д. // Успехи химии. — 1978. — Т. 47. — С. 1397.
2. Кормачев В. В., Митрасов Ю. Н., Кухтин В. А. // Ж. общ. химии. — 1981. — Т. 51. — С. 248.
3. Общая органическая химия / Под ред. Дж. Ф. Стоддарта. Пер. с англ. Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1982. — Т. 2. — С. 595.
4. Levine S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76. — P. 1382.

Л. И. Маркова, Н. Г. Коробочкина, В. Г. Харченко

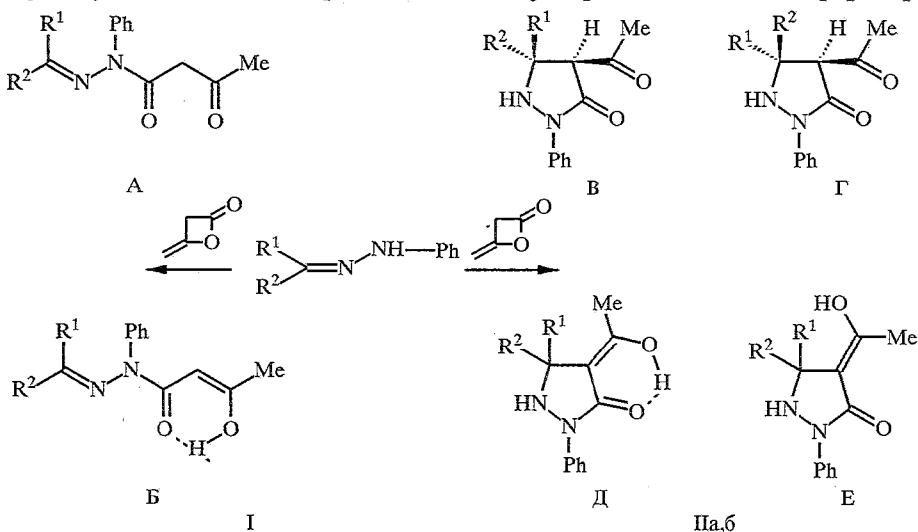
Саратовский государственный университет,
им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410026, Россия

Поступило в редакцию 27.01.99
После переработки 12.04.99

ТАУТОМЕРИЯ 4-АЦИЛ-2-ФЕНИЛ-2-ПИРАЗОЛИДИН-3-ОНОВ

Реакция дикетена с гидразонами была изучена лишь для нескольких фенилгидразонов [1]. Утверждалось, что из альдофенилгидразонов образуются соответствующие N-ацетоацетилгидразоны, а реакции фенилгидразонов кетонов приводят к 4-ацил-2-фенил-2-пиразолидин-3-онам. Детально строение этих веществ не изучалось. Мы нашли по данным спектроскопии ПМР, что они в начальный момент растворения отвечают предложенной структуре, однако через несколько часов состав растворов существенно меняется.

Соединение I в растворе ДМСО является смесью линейных таутомеров — гидразона А (89%) и энгидразина Б. В его спектрах ЯМР ¹H и ¹³C присутствуют сигналы групп HC=N, CH₂ и OH, HC=C соответственно, и отсутствуют сигналы четвертичных атомов углерода циклических форм при



I R¹ = H, R² = C₆H₄OMe-*p*; IIa R¹ = R² = Me;

IIб R¹ = Me, R² = Ph