

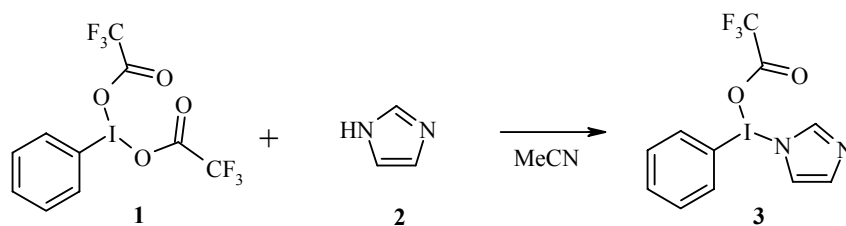
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ФЕНИЛИОДОЗОБИСТРИФТОРАЦЕТАТА
С ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛА

Ключевые слова: имидазол, поливалентный иод.

С целью получения устойчивых фенильных производных, содержащих гипервалентный иод (I^{3+}), изучено взаимодействие фенилиодозобистрифторацетата (ФИТА) (**1**) с нуклеофильными агентами. Оказалось, что соединение **1** реагирует с имидазолом **2** в среде ацетонитрила при комнатной температуре с образованием продукта монозамещения по атому иода (**3**).

Структура соединения **3** подтверждается присутствием характерного сигнала карбонильной группы в ИК спектре в области 1700 см^{-1} и иодометрическим титрованием, дающим молекулярную массу вещества, равную 386. Это с незначительной погрешностью совпадает с расчетным значением молекулярной массы соединения **3** – 384.093.



При введении в эту реакцию соединения, имеющего близкое значение константы основности с имидазолом [1], 2-метилимидазола (**4**) наблюдается образование черного осадка неизвестного строения, дающего качественную реакцию на поливалентный иод с крахмалом. Это может косвенно подтверждать образование продуктов нуклеофильного замещения, подобных по структуре соединению **3**.

Возможно, такой ход реакции объясняется способностью соедине-

ния **4** к окислению, где в качестве окислителя может выступать соединение **1** [2].

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker AM-500 (500 МГц) в D_2O , калиброваны по H_2O .

1-[Фенил(трифторацетокси)- λ^3 -иоданил]-1H-имидазол (3**)**. К 1.26 г (1.88 ммоль) имидазола (предварительно выдержанного 24 ч над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе), растворенного в 15 мл абсолютного ацетонитрила добавляют при перемешивании 2 г (4.7 ммоль) фенилиодозобистрифторацетата. Смесь выдерживают при комнатной температуре 12 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают кипящим дихлорметаном. Полученное соединение **3** сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход 70%. Т. пл. – разлагается после 60 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.55 (3H, с, H_{Ph}); 7.85 (2H, с, H_{Ph}); 7.95 (1H, д, $J = 1.4$, H_{Im}); 8.05 (1H, д, $J = 1.4$, H_{Im}); 8.15 (1H, с, H_{Im}). Масс-спектр, m/z : 384.120 $[\text{M}]^+$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Р. Катрицкий, *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, Химия, Москва, 1966, 660 с.
2. P. Stang, V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, **96**, 1123 (1996).

Е. А. Веретенников, А. Е. Гаврилов

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет),
Санкт-Петербург 190013, Россия
e-mail: toever@yandex.ru

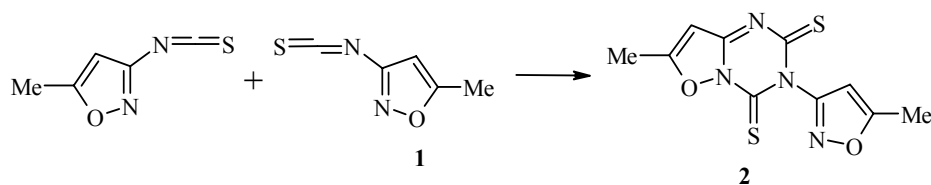
Поступило 06.11.2006

ДИМЕР 5-МЕТИЛ-3-ИЗОКСАЗОЛИЛИЗОТИОЦИАНАТА

Ключевые слова: димер, изоксазолилотиоцианат, тиadiaзол, циклизация.

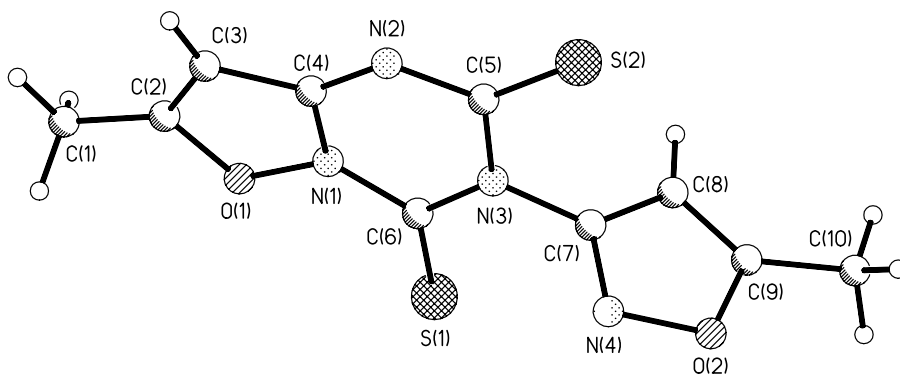
С целью поиска физиологически активных соединений в ряду производных 1,2,4-тиадиазола мы получили 5-метил-3-изоксазолилотиоцианат (**1**) из 3-амино-5-метилизоксазола реакцией с тиофосгеном. Строение синтезированного соединения подтверждено получением продуктов его реакций с аминами и установлено по данным спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

При комнатной температуре изотиоцианат **1** постепенно закристаллизовывается в соединение структуры **2** – продукт [4+2]-циклоприсоединения:



Исследование методами ЯМР и РСА подтвердило структуру образовавшегося димера 5-метил-3-изоксазолилотиоцианата **2**.

В растворе CDCl_3 димер **2** мономеризуется (в спектрах ЯМР ^1H были обнаружены как димер, так и мономер) с образованием в конце продуктов гидролиза.



Структура молекулы соединения **2**

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker-DPX-200 (200 и 50 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

5-Метилизоксазол-3-изотиоцианат (1). К охлажденной до $0\text{ }^\circ\text{C}$ смеси 42.2 мл (0.55 моль) тиофосгена, 92.4 г (1.1 моль) бикарбоната натрия в 200 мл воды при интенсивном перемешивании в течение 1 ч прибавляют по каплям раствор 49.05 г (0.5 моль) 3-амино-5-метилизоксазола в 300 мл метиленахлорида, перемешивают реакционную смесь еще 30 мин. Органическую фазу отделяют, промывают насыщенным раствором хлорида натрия (2×100 мл), сушат сульфатом натрия и упаривают. Полученное масло перегоняют, отбирая фракцию $39\text{--}41\text{ }^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.). Выход 36.8 г (53%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.00 (1H, к, $J = 0.8$, H-4); 2.50 (3H, д, $J = 0.8$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 172.9 ($\text{C}_{(2)}$); 153.1 ($\text{C}_{(4)}$); 145.4 ($\text{C}_{(5)}$); 100.1 ($\text{C}_{(3)}$), 13.2 (C_1). Отнесение сигналов выполнено по протонно-связанным спектрам ЯМР ^{13}C . Найдено, %: С 42.61; Н 2.53; N 20.21. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: С 42.85; Н 2.88; N 19.99.

Димер 5-метилизоксазол-3-изотиоцианата (2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.25 (1H, к, $J = 0.8$, CH); 6.15 (1H, к, $J = 0.8$, CH); 2.70 (3H, д, $J = 0.8$, CH_3); 2.60 (3H, д, $J = 0.8$, CH_3). Найдено, %: С 42.44; Н 2.49; N 20.13. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 42.85; Н 2.88; N 19.99.

Синтез 5-(дизамещенных)амино-3-(2-оксопропил)[1,2,4]тиадиазолов на основе вновь полученного 5-метил-3-изоксазолилизотиоцианата послужит темой для отдельного сообщения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ОХНМ РАН.

А. Н. Прошин, А. Н. Пушин, М. В. Макаров^а

*Институт физиологически активных веществ РАН,
Черноголовка 142432, Московская обл.
e-mail: proshin@ipac.ac.ru*

Поступило 31.05.2007

^а*Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991*