

5-(2,4,6-Тринитрофенил)фурил-2-(*n*-толил)альдимин (IV). Смесь 0,01 моль альдегида III и 0,01 моль *n*-толуидина в 30 мл спирта кипятят 2 ч. Спирт упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из октана. Выход 94%. $T_{пл}$ 188 °С. Спектр ПМР (Varian VXR-300, TMS, $CDCl_3$): 2,37 (3H, с, CH_3); 6,98 (1H, д, $J_{34} = 3,9$ Гц, 3-H); 7,15 (1H, д, $J_{43} = 3,9$ Гц 4-H); 7,17...7,22 (4H, м, Ar); 8,31 (1H, с, $CH=N$); 8,84 м. д. (2H, с, Ar). Найдено, %: С 54,61; Н 3,04; N 14,18. $C_{18}H_{12}N_4O_7$. Вычислено, %: С 54,55; Н 3,03; N 14,14.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malinowski S.* // *Roczn. Chem.* — 1953. — Vol. 27. — P. 54.
2. Pat. 3062706 USA / *Kohu Gustaw K.* // РЖХим. — 1964. — 15Н363п.
3. *Ivonin S. P., Anischenko A. A., Kurochkin A. F., Tolmachev A. A.* // *Heteroatom Chem.* — 1998. — Vol. 9. — P. 461.
4. *Sisler H. H., Omietanski G. M.* // *Chem. Rev.* — 1957. — Vol. 57. — P. 1021.

С. П. Ивонин, А. А. Анищенко, М. В. Воевудский,
Л. В. Дмитрикова

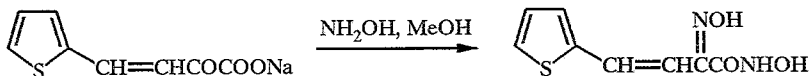
Днепропетровский государственный
университет, Днепропетровск 320625,
Украина

Поступило в редакцию 23.09.98

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-ОКСО-4-(2-ТИЕНИЛ)БУТЕНОВОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Взаимодействие солей и эфиров 4-замещенных 2-оксобутеновых и соответствующих производных 2-оксобутановых кислот с гидроксиламином мало исследовано, хотя полученные при этом оксимы являются ценными полупродуктами в синтезе модифицированных аминокислот; гидроксамовые кислоты являются перспективными биологически активными соединениями [1]. Нами установлено, что при взаимодействии этилового эфира 2-оксо-4-фенилбутановой кислоты с гидроксиламином в нейтральном растворе (рН 7) и кислой среде (рН 1) основным продуктом реакции является этиловый эфир 2-гидроксиимино-4-фенилбутановой кислоты, а в щелочной среде соответствующий гидроксамат 2-оксо-4-фенилбутановой кислоты [2]. В продуктах реакции оксим гидроксамовой кислоты не был обнаружен.

При взаимодействии натриевой соли 2-оксо-4-(2-тиенил)бутеновой кислоты с гидроксиламином в метанольном растворе в качестве основного продукта реакции выделен оксим гидроксамовой кислоты:



Повышенная реакционная способность натриевой соли 2-оксо-4-(2-тиенил)бутеновой кислоты по сравнению с этиловым эфиром 2-оксо-4-фенилбутановой кислоты при взаимодействии с гидроксиламином, по-видимому, связана с наличием конъюгированных двойных связей в исходной молекуле и наличием тиенильной группировки. Можно также предположить, что в реакциях с гидроксиламином соли α -оксокислот обладают более высокой реакционной способностью, чем их эфиры.

Синтез 2-гидроксиимино-4-(2-тиенил)бутенгидроксамовой кислоты. К суспензии 0,84 г гидрохлорида гидроксиламина в 5 мл метанола добавляют метилат натрия (0,18 г натрия растворяют в 3,08 мл метанола). Образовавшийся хлорид натрия отфильтровывают.

К 0,5 г ($2,12 \cdot 10^{-3}$ моль) натриевой соли 2-оксо-4-(2-тиенил)бутеновой кислоты (чистота 86,7%) при охлаждении добавляют 2,5 эквивалента гидроксиламина в растворе метанола (получение см. выше) и выдерживают смесь 12 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок (0,33 г, чистота 70%) отфильтровывают.

Содержание 2-гидроксиимино-4-(2-тиенил)бутенгидроксамовой кислоты определено методом ВЭЖХ на хроматографе Du Pont 850 с использованием колонки (3,9×150 мм), наполненной Silasorb C 18, элюент 20% CH₃CN, 80% 0,1 M KH₂PO₄, H₃PO₄, pH 2,5, ультрафиолетовый детектор, $\lambda = 220$ нм. Скорость элюента 1,0 мл/мин. Фильтрат, по данным ВЭЖХ, содержит 0,09 г исходного соединения. Выход составил 51,8% в расчете на прореагировавшее исходное соединение. Осадок очищают перекристаллизацией из бутанола, и получают 0,12 г белого мелкокристаллического вещества. $T_{пл}$ 180 °С. Спектр ЯМР ¹H, м. д. (DMSO-D₆): 6,68 (1H, д, α -CH); 7,02 (1H, д, д, 4-CH); 7,22 (1H, д, 3-CH); 7,49 (1H, д, 5-CH); 7,64 (1H, д, β -CH). ИК спектр, см⁻¹: 1650 (C=O); 3180 (NH); 3280 (NH). Вещество дает характерную фиолетовую окраску при взаимодействии с раствором FeCl₃. Найдено, %: C 41,31; H 4,02; N 11,77. C₈H₈SO₃N₂·H₂O. Вычислено, %: C 41,73; H 4,38; N 12,17.

Финансирование работы проводилось Латвийским советом по науке (грант № 709).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жунгвету Г. И., Артеменко А. И. // Гидроксамовые кислоты (N-гидроксиамиды) и их производные. — Кишинев, Штиинца: 1986. — С. 137.
2. Panchenko N., Katkevich M., Slavinska V. // Xth Conf. of organic chemistry and biochemistry of young scientists: Abstr. of papers. — Czech., Liblice, 1998. — P. 79.

Н. Г. Панченко, В. А. Славинская

Латвийский институт органического синтеза,
Puza LV-1006
e-mail: natella@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 10.09.98

ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1266

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ *транс*-4,5-ДИГИДРО-2-АМИНОТИОФЕНОВ

Известно, что взаимодействие 2-арил-3-ароил-1,1-дицианопропанов с элементарной серой в присутствии оснований протекает с образованием 4,6-диарил-3-цианопиридин-2(1H)-тионов [1].

Мы впервые обнаружили, что реакция 1-алкоксикарбонил-3-бензоил-1-циано-2-фенилпропана (I) с элементарной серой при непродолжительном кипячении в этаноле в присутствии триэтиламина протекает с образованием замещенных *транс*-4,5-дигидро-2-аминотиофенов (II) (метод А). Эти же соединения получены трехкомпонентной конденсацией халкона (III), эфира цианоуксусной кислоты (IV) и серы без предварительного выделения соединения I (метод Б).