

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 растворено 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. Жунгшету 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

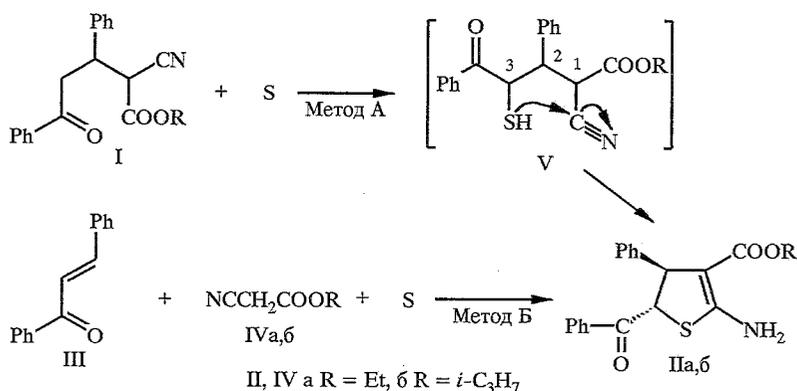
Поступило в редакцию 10.09.98

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-циано-2-тионосов [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).



Вероятно, схему данной реакции можно представить как первоначальное тиолирование атома углерода С(3), а не С(1), как в случае соответствующих дитианопрпанов [1]. Последующая циклизация интермедиата (V) приводит к образованию соединений II. Обнаруженная реакция отличается от известной реакции Гевальда [2] тем, что активатором SH-кислотности служит электрооакцепторная группа PhCO, непосредственно связанная с тиолируемым атомом углерода С(3), а не нитрильная, связанная с тиолируемым атомом углерода через два атома углерода. Это позволяет получать гидрированные тиофены.

транс-2-Амино-5-бензоил-4-фенил-3-этоксикарбонил-4,5-дигидротиофен (IIa). А. Смесь 1,6 г (0,005 моль) соединения I, 0,26 г (0,008 моль) серы и 0,3 мл пиперидина в 10 мл этанола кипятят в течение 1,5 ч. Реакционную смесь отфильтровывают через складчатый фильтр, охлаждают до 20 °С и разбавляют 5 мл 5% соляной кислоты. Осадок перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,2 г (68%). $T_{пл}$ 183...185 °С.

Б. Смесь 1,04 г (0,005 моль) халкона III, 0,57 г (0,005 моль) соединения IVa и 0,1 г этилата натрия в 10 мл этанола перемешивают при 20 °С 0,5 ч. К реакционной смеси добавляют 0,26 г (0,008 моль) серы, 0,3 мл пиперидина и далее обрабатывают как по методу А. Выход 0,9 г (52%). ИК спектр (KBr): 3285, 3197 (ν NH₂), 1688 (C=O), 1645 см⁻¹ (δ NH₂). Спектр ПМР (ДМСО-*d*₆): 1,02 (3H, т, CH₃, ³J = 7,9 Гц); 3,93 (2H, кв, CH₂, ³J = 7,9 Гц); 4,84 (1H, д, 4-Нтиофен, ³J = 0,8 Гц); 4,96 (1H, д, 5-Нтиофен, ³J = 0,8 Гц); 7,24...7,92 м. д. [12H, м, (C₆H₅)₂, NH₂]. Найдено %: С 67,74; Н 5,18; N 3,48; S 9,45. С₂₀H₁₉NO₃S. Вычислено %: С 67,97; Н 5,42; N 3,96; S 9,07.

транс-2-Амино-5-бензоил-3-изопропилоксикарбонил-4-фенил-4,5-дигидротиофен (IIб). Получают аналогично в пропан-2-оле. Выход по методу А 63%, по методу Б — 57%. $T_{пл}$ 166...168 °С. ИК спектр (KBr): 3274, 3185 (ν NH₂), 1685 (C=O), 1642 см⁻¹ (δ NH₂). Спектр ПМР (ДМСО-*d*₆): 1,02 (3H, д, CH₃, ³J = 8,2 Гц); 1,08 (3H, д, CH₃, ³J = 8,2 Гц); 3,95 (1H, м, CH); 4,85 (1H, д, 4-Нтиофен, ³J = 1,1 Гц); 4,92 (1H, д, 5-Нтиофен, ³J = 1,1 Гц); 7,22...7,95 м. д. [12H, м, (C₆H₅)₂, NH₂]. Найдено %: С 68,32; Н 5,44; N 3,46; S 8,97. С₂₁H₂₁NO₃S. Вычислено %: С 68,32; Н 5,76; N 3,81; S 8,73.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестопалов А. М., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Родиновская Л. А., Шаранин С. Ю. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20, № 7. — С. 1517.
2. Гевальд К. // ХГС. — 1976. — № 10. — С. 1299.

А. М. Шестопалов, К. Г. Никишин

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913,
Россия

e-mail: shchem@dol.ru

ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1267

Поступило в редакцию 22.06.98