

1,1,1-Трифторо-3-(1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-*a*]пиразин-1-илиден)ацетон (II). $T_{пл}$ 142...143 °С. Спектр ПМР ($CDCl_3$, 400 МГц): 3,76 (2H, м, 4-H); 4,17 (2H, м, 4-H); 5,77 (1H, с, 1-CH); 6,30 (1H, д, д, $J_{76} = 2,4$, $J_{78} = 3,86$ Гц, 7-H); 6,85 (1H, д, д, $J_{86} = 1,35$, $J_{87} = 3,86$ Гц, 8-H); 6,9 (1H, д, д, $J_{67} = 2,4$, $J_{68} = 1,35$ Гц, 6-H); 11,05 м. д. (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР 13 ($CDCl_3$, 100 МГц): 39,74, 43,55 (3,4-С), 83,11 (CH=C), 110,85, 113,80 (7,8-С), 118,01 ($J_{CF} = 288$ Гц, CF_3), 122,53 (8а-С), 126,15 (6-С), 155,92 (1-С), 175,09 м. д. ($J_{CF} = 32$ Гц, C=O). Масс-спектр: 230 (M^+).

2,6-Ди(трифторацетил)-1-этилиден-1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-*a*]пиразин (III). $T_{пл}$ 127 °С. Спектр ПМР ($CDCl_3$, 400 МГц): мажорный изомер: 2,08 (3H, д, $J = 7,33$ Гц, =CH—CH₃), 4,19...4,28 (2H, м, 3-H), 4,50...4,63 (2H, м, 4-H), 6,11 (1H, м, =CH—CH₃), 6,56 (1H, м, 7-H), 7,29 (1H, м, 8-H). Минорный изомер: 1,74 (3H, д, $J = 7,49$ Гц, =CH—CH₃), 3,3...5,2 (4H, м, 3,4-H), 6,41 (1H, м, =CH—CH₃), 6,52 (1H, м, 7-H), 7,22 (1H, м, 8-H). Масс-спектр: 340 (M^+).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cadamuro S., Degani I., Dughera S., Fochi R., Gatti A., Piscopo L.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I — 1993. — N 3. — P. 273.
2. *Cooper W., D* // J. Org. Chem. — 1958. — Vol. 23. — P. 1382.
3. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* // Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. — М.: Мир, 1968. — С. 518.
4. *Dudek G. O., Holm R. H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 2691.
5. *Stewart W. E., Siddall T. H.* // Chem. Rev. — 1970. — Vol. 70. — P. 517.

В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, М. А. Ковалкина,
А. В. Борисов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: vter@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 01.07.98

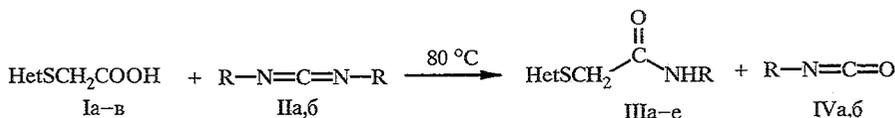
ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1272

ПРЯМОЕ АМИДИРОВАНИЕ (2-БЕНЗАЗОЛИЛТИО)УКСУСНЫХ КИСЛОТ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫМИ КАРБОДИИМИДАМИ

Карбоновые кислоты реагируют с карбодиимидами с образованием ангидридов кислот и N,N'-дизамещенных мочеви́н и/или N-ацил-N,N'-дизамещенных мочеви́н [1, 2]. В указанной реакции, как правило, исследовались простейшие алифатические и ароматические кислоты и карбодиимиды [3, 4].

Имеется только одно сообщение о взаимодействии с карбодиимидами (2-гетерилтио)уксусных кислот. В частности, было показано [5], что (2-пиридилтио)уксусная кислота при действии дициклогексилкарбодиимида превращается в тиазол [3,2-*a*]пиридиный-3-оксид.

Обнаруженное нами ранее [6] аномальное протекание реакции алифатических и ароматических карбоновых кислот с пространственно затрудненными карбодиимидами послужило весомой предпосылкой для исследования (2-бензазолилтио)уксусных кислот Ia—в. Найдено, что кислоты Ia—в реагируют с пространственно затрудненными карбодиимидами (IIa,б) при нагревании в бензоле, давая с высоким выходом амиды (2-бензазолилтио)уксусных кислот IIIa—е и изоцианаты (IVa,б), т. е. реализуется прямое амидирование кислот типа I.



I a Het = бензоксазолил-2, б Het = бензтиазолил-2, в Het = бензимидазолил-2;
 II, IV a R = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂, б R = 2,6-(C₃H₇-i)C₆H₃; III a R = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂,
 Het = бензоксазолил-2; б R = 2,6-(C₃H₇-i), Het = бензтиазолил-2; в R = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂,
 Het = бензимидазолил-2; г R = 2,6-(C₃H₇-i)C₆H₃, Het = бензоксазолил-2;
 д R = 2,6-(C₃H₇-i)C₆H₃, Het = бензтиазолил-2; е R = 2,6-(C₃H₇-i)C₆H₃, Het = бензимидазолил-2

С учетом того, что базовые соединения в синтезе амидов (2-бензазолил-тио)уксусных кислот — хлорангидриды — не известны, а карбодиимиды IIa,б являются относительно доступными соединениями [7, 8], найденную реакцию можно считать препаративно удобным методом синтеза пространственно затрудненных амидов (2-бензазолилтио)уксусных кислот.

Смесь 0,01 моль кислоты Ia—в и 0,01 моль карбодиимида IIa,б в 25 мл бензола кипятят 5...18 ч (контроль за окончанием реакции осуществляют методом ИК спектроскопии по исчезновению полосы поглощения карбодиимидной группы 2170 см⁻¹). Растворитель упаривают, к остатку добавляют 10 мл гексана и выдерживают при 0...5 °С 12 ч. Отфильтровывают осадок амида IIIa—е, а из фильтрата выделяют перегонкой с выходом 60...63% изоцианаты IVa,б [9, 10]. ИК спектры сняты в прессовках KBr, спектр ПМР — в ДМСО-D₆.

N-Мезитиламид (бензоксазолил-2-тио)уксусной кислоты (IIIa). T_{пл} 154...155 °С (этанол). ИК спектр: 1665 (C=O), 3275 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР: 2,10 (6H, с, две группы CH₃); 2,20 (3H, с, CH₃); 4,36 (2H, с, CH₂); 6,84 (2H, с, C₆H₂); 7,24...7,87 (4H, м, C₆H₄); 9,60 м. д. (1H, уш. с, NH). Выход 95%. Найдено, %: N 8,73; S 10,14. C₁₈H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: N 8,58; S 9,82.

N-Мезитиламид (бензтиазолил-2-тио)уксусной кислоты (IIIб). T_{пл} 138...140 °С (бензол—гексан, 1 : 2). ИК спектр: 1665 (C=O), 3275 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР: 2,13 (6H, с, две группы CH₃); 2,22 (3H, с, CH₃); 4,35 (2H, с, CH₂); 6,84 (2H, с, C₆H₂); 7,43...7,92 (4H, м, C₆H₄); 8,74 м. д. (1H, уш. с, NH). Выход 77%. Найдено, %: N 8,01; S 18,44. C₁₈H₁₈N₂O₂S₂. Вычислено, %: N 8,18; S 18,72.

N-Мезитиламид (бензимидазолил-2-тио)уксусной кислоты (IIIв). T_{пл} 165...166 °С (бензол—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1670 (C=O), 3260 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР: 2,10 (6H, с, две группы CH₃); 2,19 (3H, с, CH₃); 4,60 (2H, с, CH₂); 5,74 (1H, уш. с, NH); 6,82 (2H, с, C₆H₂); 7,11...7,96 (4H, м, C₆H₄); 8,70 м. д. (1H, уш. с, NH). Выход 64%. Найдено, %: N 13,12; S 10,07. C₁₈H₁₉N₃O₂S. Вычислено, %: N 12,91; S 9,85.

N-(2,6-Диизопропил)фениламид (бензоксазолил-2-тио)уксусной кислоты (IIIг). T_{пл} 150...151 °С (бензол—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1675 (C=O), 3280 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР: 1,06 (12H, д, J = 7 Гц, четыре группы CH₃); 3,28 (2H, гепт, J = 7 Гц, две группы CH); 4,36 (2H, с, CH₂); 7,17...7,61 (7H, м, C₆H₄, C₆H₃); 8,95 м. д. (1H, уш. с, NH). Выход 80%. Найдено, %: N 7,80; S 9,14. C₂₀H₂₄N₂O₂S. Вычислено, %: N 7,86; S 8,91.

N-(2,6-Диизопропил)фениламид (бензтиазолил-2-тио)уксусной кислоты (IIIд). T_{пл} 122...124 °С (бензол—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1680 (C=O), 3290 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР: 1,02 (12H, д, J = 7 Гц, четыре группы CH₃); 3,15 (2H, гепт, J = 7 Гц, две группы CH); 4,36 (2H, с, CH₂); 7,17...7,61 (7H, м, C₆H₄, C₆H₃); 8,95 м. д. (1H, уш. с, NH). Выход 76%. Найдено, %: N 7,32; S 17,07. C₂₀H₂₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: N 7,52; S 17,21.

N-(2,6-Диизопропил)фениламид (бензимидазолил-2-тио)уксусной кислоты (IIIе). T_{пл} 180...182 °С (бензол—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1675 (C=O), 3310 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР: 1,18 (12H, д, J = 7 Гц, четыре группы CH₃); 3,32 (2H, гепт, J = 7 Гц, две группы CH); 4,22 (2H, с, CH₂); 7,21...7,92 (8H, м, C₆H₄, C₆H₃, NH). Выход 72%. Найдено, %: N 11,53; S 9,31. C₂₀H₂₅N₃O₂S₂. Вычислено, %: N 11,82; S 9,02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khorana H. G. // Chem. Rev. — 1953. — Vol. 53. — P. 145.
2. Khorana H. G. // J. Chem. Soc. — 1952. — P. 2081.
3. Mikolajczyk M., Kielbesinski P. // Tetrahedron. — 1981. — Vol. 37. — P. 239.
4. Williams A., Ibrahim I. T. // Chem. Rev. — 1981. — Vol. 81. — P. 589.
5. Горб Л. Т., Романов И. Н., Толмачев А. И. // ХГС. — 1979. — № 10. — С. 1343.
6. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23. — С. 1339.
7. Мысин Н. И., Фридланд С. В., Юркова Н. И., Дергунов Ю. И. // Хим. пром-сть. — 1984. — № 7. — С. 398.
8. Himbert G., Schwickerath W. // Lieb. Ann. Chem. — 1984. — N 1. — S. 85.
9. Seifken W. // Lieb. Ann. Chem. — 1949. — Bd 562. — S. 75.
10. Neumann W., Fischer P. // Angew. Chem. — 1962. — Bd 74. — S. 801.

М. В. Вовк, В. А. Крайтор, Н. В. Мельниченко

Институт органической химии НАН Украины,
Киев 253660
e-mail: iochkiev@sovam.com

Поступило в редакцию 16.06.98

ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1273

ДИГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫЕ АЗАФOSФЕПИНЫ

Трициклические системы, в которых фосфорсодержащей семизвенный цикл конденсирован с двумя гетероциклами не известны. Нами получены первые представители таких систем II, IV в результате взаимодействия оснований Шиффа I и дибромарилфосфинов или трехбромистого фосфора в пиридине. Доступности оснований Шиффа типа I с электронобогащенными гетероциклическими остатками позволяет надеяться, что предложенный метод будет иметь общий характер.

