

УДК 546.171.1.5 : 547.772 : 547.78

ХИМИЯ

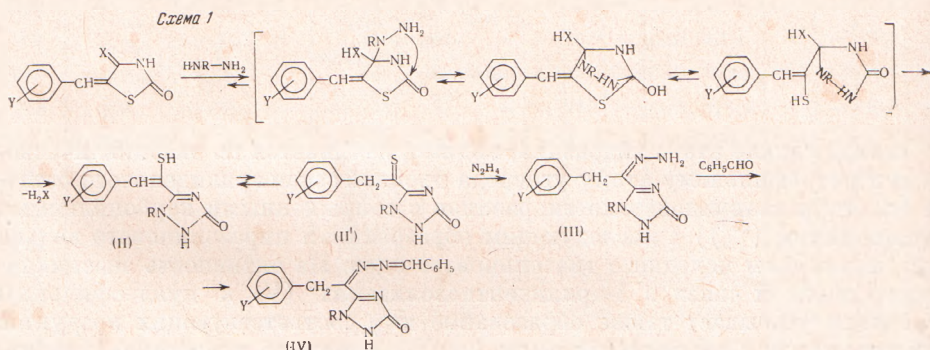
В. Н. АРТЕМОВ, С. Н. БАРАНОВ, Н. А. КОВАЧ, О. П. ШВАЙКА

# РЕАКЦИИ РЕЦИКЛИЗАЦИИ В РЯДУ 5-АРИЛИДЕН-1,3-ТИАЗОЛИДОНОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ГИДРАЗИНОВ

(Представлено академиком И. Я. Постовским 21 III 1973)

Гидразин и его производные в реакциях рециклизации с азольными и азолидиновыми системами способны реагировать в качестве 1,2-дицентровых нуклеофилов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). С простейшими замещенными азолидинонами — азолидиндионами, роданинами, изороданилами, иминотиазолидонами, оксазолидонами, селеназолидонами взаимодействие с гидразином осуществляется по 2,4-положению азолидинового цикла с рециклизацией в триазолонны или триазолтионы (<sup>2</sup>). При введении арилиденевого остатка в положение 5 тиазолидинового цикла в системе появляется экзоциклический электрофильный центр в  $\alpha$ -положении арилиденевого заместителя. Поэтому можно ожидать взаимодействие гидразина с арилидентиазолидонами или по циклическим 2,4-электрофильным центрам с рециклизацией в триазолонны/триазолтионы, или с участием экзоциклического электрофильного центра с образованием соответствующей бициклической системы или производных пиразолина.

Как показали настоящие исследования, 5-арилиденизороданины (I, X=S) и 5-арилиден-4-иминотиазолидоны (I, X=NH) при действии гидразина и метилгидразина рециклизуются в соответствующие производные триазолонна II, аналогично (<sup>2</sup>) (схема 1).



Как и в ранее описанных случаях (<sup>3</sup>), при наличии тионной серы или иминогруппы в положении 4 азолидинового цикла гидразины первоначально атакуют именно это место и реакция, видимо, протекает как квази-1,2-присоединение гидразина по 2,4-атомам углерода азолидинового кольца. Реакцию проводят при нагревании реагентов (60–100°, 20–30 мин.) в органических растворителях (в спирте, диоксане, диметилформамиде), откуда продукт выпадает в виде осадка. С эквимольными количествами азолидонов I и метилгидразина образуются триазолонны II, содержащие тиольную группу. В избытке гидразина и метилгидразина получают гидразотриазолонны III.

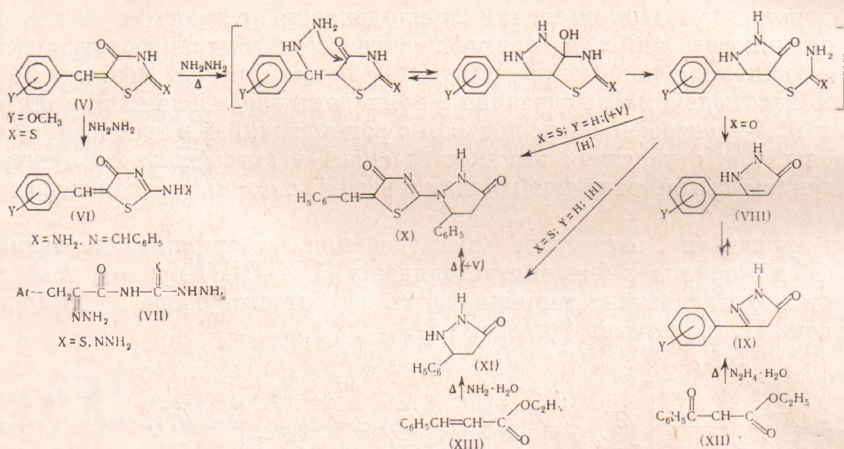
Структура полученных триазолоннов подтверждается данными элементного анализа, и.-к. спектрами и химическими свойствами. Отрицатель-

ная реакция с реактивом Фелинга соединений II на гидразиновую группу указывает, что последняя замкнута в цикле. Их устойчивость к кислотному гидролизу свидетельствует о том, что продукты не являются изомерными 4-гидразино-5-арилиденгидродаминами, которые в этих условиях гидролизировались бы до соответствующих 5-арилдентиазолидиндионов (I, X=O) согласно (2). Триазолон II дает положительную реакцию с нитропруссидом натрия на сульфгидрильную группу, а триазолон III — положительную реакцию с реактивом Фелинга на гидразиновую группу и соответствующие бензилиденпроизводные IV. В и.-к. спектрах триазолонов (в таблетках KBr) обнаруживается карбонильная полоса при 1700 (IIa) и 1740 см<sup>-1</sup> (IIIa), частота колебаний сульфгидрильной группы — при 2570 (IIa) и 2560 см<sup>-1</sup> (IIb). В области валентных колебаний  $\nu_{NH}$  в спектре вещества IIa найдена одна полоса при 3165 см<sup>-1</sup>, в спектре IIIa — 4 полосы при 3395, 3330, 3235 и 3210 см<sup>-1</sup>.

Реакция рециклизации арилиденгидродаминов может служить удобным способом синтеза (труднодоступных другими путями) меркапто- и гидразиноарилидензамещенных триазолонов.

Сложнее протекает взаимодействие гидразина с 5-арилдентиазолидиндионами (V, X=O) и особенно с 5-арилиденроданинами (V, X=S). В результате реакции были выделены производные пиразолина (схема 2).

Схема 2



В этом случае атака гидразина, видимо, начинается по экзоциклическому α-электрофильному атому углерода двойной связи арилиденового остатка (по типу взаимодействия гидразинов с сопряженными карбонильными соединениями (4-6)) с последующим образованием пиразолинового кольца и расщеплением исходного тиазолинового ядра. На активность экзоциклической двойной связи в 5-арилдентиазолидонах (V) к нуклеофильным реагентам указывает также образование ими соответствующих продуктов присоединения с различными аминами (7). Учитывая известную реактивность тионной группировки роданинового цикла в реакциях с гидразином (3), нельзя исключить возможность частичного взаимодействия арилиденроданинов V с гидразинами и по положению 2 цикла. Это должно приводить к соответствующим 2-гидразино-5-арилдентиазолиномам-4 (VI), которые были выделены при гидразинировании азолидонов V (X = S, V = OCH<sub>3</sub>), или продуктам гидразинолиза цикла VII, для которых трудно ожидать циклизации в пиразолон X. Поэтому образование последних, видимо, происходит до раскрытия роданинового кольца, согласно схеме 2, а другие направления реакции гидразинирования приводят лишь к побочным продуктам. Образование пиразолидонтиазолидона X наблюдается в условиях недостатка гидразина, обусловленного расходом последнего также и на побочные реакции, и связано с сопутствующими процессами

конденсации и восстановления (см. схему 2). В большом избытке гидразина этот продукт не образуется, а получается пиразолидон XI.

При взаимодействии эквимольных количеств 5-бензилиденроданина (V, X = S) с гидразингидратом в диоксане при комнатной температуре выпадает солеобразный продукт V·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, по свойствам аналогичный солям гидразина с другими азолидонами (2). В воде эта соль легко разлагается на исходные компоненты.

Реакцию рециклизации 5-арилидентиазолидиндионов (V, X = O) проводят при кипячении в воде (4 часа) с двукратным избытком гидразингидрата, откуда при охлаждении выпадает пиразолон IX в виде бесцветного осадка. Реакцию 5-арилиденроданинов (V, X = S) с гидразингидратом (1–2-кратное количество) осуществляют при кипячении (около часа, до прекращения выделения сероводорода) в спирте или диоксане, в результате чего выпадает пиразолидонотиазолидон X (выход 30–40%), а из упаренного в вакууме маточника после добавления метанола к маслянистому остатку получают бесцветные кристаллы пиразолидона XI (выход 30–40%). При проведении реакции с 3–4-кратным избытком гидразингидрата в спирте выделен только пиразолидон XI (после упаривания в вакууме раствора и добавления метанола к маслянистому остатку).

Таблица 1

Полученные в реакциях рециклизации 5-арилиден-1.3-тиазолидонов соединения (см. схему 1 и 2)

| № соединения | X                                             | У                  | R               | Т. пл., °С<br>(растворитель для крист.) | Выход, % | Найдено, % |     |      |      | Брутто-формула                                                  | Вычислено, % |     |      |      |
|--------------|-----------------------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------------------------|----------|------------|-----|------|------|-----------------------------------------------------------------|--------------|-----|------|------|
|              |                                               |                    |                 |                                         |          | C          | H   | N    | S    |                                                                 | C            | H   | N    | S    |
| IIa          | —                                             | H                  | CH <sub>3</sub> | 182–183<br>(пропанол)                   | 65       | 56,6       | 4,7 | 18,0 | 14,0 | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS               | 56,6         | 4,7 | 18,0 | 13,7 |
| IIб          | —                                             | n-OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 196–197<br>(пропанол)                   | 95       | 54,6       | 5,0 | 16,1 | 12,3 | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 54,7         | 4,9 | 16,0 | 12,2 |
| IIIa         | —                                             | H                  | H               | 305–306<br>(ДМФА)                       | 52       | 55,5       | 5,1 | 32,3 | —    | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O                | 55,3         | 5,1 | 32,2 | —    |
| IIIб         | —                                             | o-OCH <sub>3</sub> | H               | 286–287<br>(ДМФА)                       | 60       | —          | —   | 28,2 | —    | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>   | —            | —   | 28,2 | —    |
| IV           | —                                             | o-OCH <sub>3</sub> | H               | 208<br>(метанол)                        | 92       | —          | —   | 20,9 | —    | C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>   | —            | —   | 20,9 | —    |
| VIa          | NH <sub>2</sub>                               | n-OCH <sub>3</sub> | —               | 360<br>(этанол)                         | 50       | 53,0       | 4,6 | 16,8 | 12,8 | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 52,9         | 4,5 | 16,8 | 12,8 |
| VIб          | NH <sub>2</sub>                               | o-OCH <sub>3</sub> | —               | 310–312<br>(этанол)                     | 35       | —          | —   | 16,8 | —    | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | —            | —   | 16,8 | —    |
| VIв          | N=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             | o-OCH <sub>3</sub> | —               | 290<br>(этанол)                         | 80       | —          | —   | 12,4 | —    | C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | —            | —   | 12,4 | —    |
| IXa          | —                                             | H                  | —               | 236<br>(этанол)                         | 70       | —          | —   | 17,6 | —    | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O                  | —            | —   | 17,5 | —    |
| IXб          | —                                             | n-OCH <sub>3</sub> | —               | 220–223<br>(этанол)                     | 63       | —          | —   | 14,7 | —    | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | —            | —   | 14,7 | —    |
| IXв          | —                                             | o-OCH <sub>3</sub> | —               | 172–173<br>(этанол)                     | 55       | 63,2       | 5,5 | 14,7 | —    | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 63,1         | 5,3 | 14,7 | —    |
| X            | —                                             | —                  | —               | 294–296<br>(ДМФА)                       | 46       | 65,4       | 4,5 | 12,4 | 9,3  | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 65,3         | 4,3 | 12,0 | 9,2  |
| XI           | —                                             | —                  | —               | 100–101<br>(этанол)                     | 30–40    | —          | —   | 17,3 | —    | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O                 | —            | —   | 17,3 | —    |
| XII          | V (X=S;<br>Y=H)·N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | —                  | —               | 101–103                                 | 98       | 47,4       | 4,5 | 16,8 | 25,4 | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS               | 47,4         | 4,4 | 16,6 | 25,3 |

Строение полученных производных пиразолина подтверждается данными элементарного анализа, отсутствием положительной реакции с реактивом Фелинга на первичную гидразиновую группу и встречными синтезами (см. схему 2) пиразолонов IX — из эквимольных количеств этилового эфира бензоилуксусной кислоты XII и гидразингидрата при нагревании в спирте (8) (а); пиразолидонов XI — из эквимольных количеств этилового эфира коричной кислоты XIII и гидразингидрата при нагревании в спирте согласно (9) (б); пиразолидонотиазолидона X — из эквимольных количеств пиразолидона XI и 5-бензилиденроданина (V, X = S) при нагревании (20 мин.) в спирте, откуда вещество выпадает в виде желтых кристал-

лов (выход 90%) (в). Продукты рециклизации не дают депрессии температур плавления в смешанных пробах с соответствующими соединениями, полученными встречным синтезом, и идентичны им по другим свойствам.

Таким образом, реакции рециклизации с гидразином и метилгидразином 5-арилиден-1,3-тиазолидонов могут протекать не только с образованием триазилиновой, но и пиразолиновой систем в зависимости, видимо, от места первоначальной атаки гидразина: если она осуществляется по циклу — образуются производные триазола, если по экзоциклическому атому — производные пиразолина.

Донецкое отделение физико-органической химии  
Института физической химии  
Академии наук УССР  
Донецк

Поступило  
16 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. П. Швайка, В. И. Фоменко, ДАН, **200**, 134 (1971). <sup>2</sup> О. П. Швайка, С. Н. Баранов, В. Н. Артемов, ДАН, **186**, 1102 (1969). <sup>3</sup> О. П. Швайка, В. Н. Артемов, С. Н. Баранов, Журн. орг. хим., **7**, 1968 (1971). <sup>4</sup> Т. А. Соколова, Н. П. Запевалова, Усп. хим., **38**, 2239 (1969). <sup>5</sup> C. R. Cliff, E. W. Collington, G. Jones, J. Chem. Soc. C, **1970**, 1490. <sup>6</sup> M. Watatani, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **16**, 1513 (1968). <sup>7</sup> A. Mustafa, W. Asker, M. E. Sobhy, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2597 (1960). <sup>8</sup> Ред. И. Хейльброн, Г. М. Бэнбери, Словарь органических соединений, ИЛ, 1949, стр. 446. <sup>9</sup> С. И. Гафт, Н. А. Захарова и др., Журн. орг. хим., **3**, 542 (1967).