

УДК 547.818

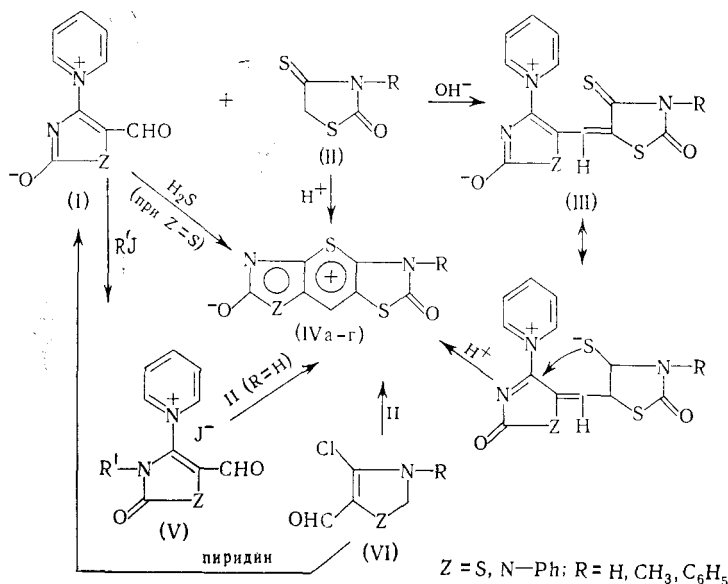
ХИМИЯ

С. Н. БАРАНОВ, Р. О. КОЧКАНЯН, Г. И. БЕЛОВА,
А. Н. ЗАРИТОВСКИЙ

БЕТАИНЫ В СИНТЕЗЕ ДИАЗОЛОТИОПИРАНОВ

(Представлено академиком И. Я. Постовским 23 I 1975)

С целью изучения процессов циклообразования в ряду структур с разделенными зарядами нами были синтезированы гетероаналоги пиридиний-циклопентадиенилида строения I и исследованы их реакции с азолитионами-2 (II).



Указанный тип взаимодействий позволил осуществить синтез диазоло-[4,5-в; 4',5'-с]-тиопиранов (IVa—г). Установлено, что промежуточным продуктом реакции соединений I и II является ациклическая структура III, которая в последующем претерпевает внутримолекулярную циклизацию по атому С₄ азольного кольца с образованием (IVa—г). Превращение III, IV легко осуществляется как в присутствии кислот, так и при нагревании в отсутствие растворителя при температуре 180—200°. Кроме того, производные дитиазолотиопирана (IV) были получены еще двумя независимыми путями: реакцией 4-хлор-5-формилазолонов или иодалкилатов бетаинов с 4-тионтиазолидонами.

Неожиданным для нас оказалось образование дитиазолотиопиранов при взаимодействии бетаина II (Z=S) с сероводородом. В случае II (Z=N-Ph) преимущественно образуются 4-тиогидантоины. Строение последних подтверждено встречным синтезом по реакции гидантоинов с пентасернистым фосфором.

В спектре п.м.р. соединения IVa, снятом в диметилсульфоксиде при температуре 25, 40 и 60°, наблюдаются два синглета одинаковой интегральной интенсивности в слабом поле при $\delta=7,99$ и $\delta=8,49$ м.д. Отсутствие

спин-спинового взаимодействия между сигналами исключает таутомерную структуру с положением протона у C_2 -атома углерода тиазольного кольца. В то же время в случае лактонной формы следовало бы ожидать уширенного сигнала группы NH, обусловленного влиянием квадрупольной релаксации атома азота, что в действительности не наблюдается. Изучение температурной зависимости химических сдвигов показало, что сигнал $\delta = 7,99$ м.д. практически не меняет своего положения, тогда как сигнал при $\delta = 8,49$ м.д. ($T = 60^\circ$) смещается в область более сильных полей без заметного уширения. Таким образом, спектр п.м.р. свидетельствует о наличии лактимной формы, в которой сигнал при $\delta = 7,99$ м.д. принадлежит метиновому протону, а при $\delta = 8,49$ м.д. — протону гидроксильной группы.

Соединения IV — устойчивые высокоплавкие вещества. Растворы их флуоресцируют желто-зеленым цветом, по интенсивности сопоставимы с флуоресцеином.

1. 3Н-2,6-диоксидитиазол-4,5-в; 4',5'-е]тиопиран (IVa).

а) 2,06 г (0,01 мол.) 5-формил-4-(1'-пиридиний)-тиазол-2-оксида (I) и 1,33 г (0,01 мол.) 4-тионтиазолидона-2 (II) в 25 мл уксусной кислоты нагревают в течение 1 часа при 100° . Отделяют образовавшийся осадок. Из фильтрата обработкой эфиром выделяют дополнительное количество продукта. Получено 1,64 г (68%) продукта, т. разл. $254-255^\circ$ (из диметилформамида). И.к. спектр (в KBr): 1120, 1375, 1490, 1735, 2880 см^{-1} , спектр п.м.р. на спектрофотометре РЯ-5535 (40 Мгц), δ , м.д.: 7,99, 8,49. В аналогичных условиях получены соединения IV (б—г), представленные в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Z	R	Т. разл., $^\circ\text{C}$	Найдено, %				Вычислено, %				Выход, %
				C	H	N	S	C	H	N	S	
IVa	S	H	254—255	54,9	1,1	11,4	39,4	34,7	0,8	11,5	39,6	68
IVб	S	CH_3	264—266	37,6	1,8	10,8	37,2	37,5	1,6	10,9	37,5	52
IVв	S	C_6H_5	247—248	49,3	2,1	8,7	30,2	49,1	1,9	8,8	30,2	60
IVг	N—Ph	H	282—284	52,0	2,5	13,9	21,2	51,8	2,3	13,9	21,2	35

б) 0,82 г (0,005 мол.) 4-хлор-4-тиазолин-2-он-5-альдегида (VI). 0,67 г (0,005 мол.) 4-тионтиазолидона-2 и 0,41 г (0,005 мол.) ацетата натрия кипятят в 10 мл уксусной кислоты 15 мин. Образовавшийся осадок отделяют на фильтре. Получено 0,18 г (15%) продукта с т. разл. $253-255^\circ$.

в) 2,06 г бетаина I ($Z = S$) в 50 мл воды нагревают до 50° и пропускают сероводород в течение 1 часа. Раствор упаривают. Остаток последовательно кристаллизуют из диоксана и диметилформамида. Получено 0,9 г (35%) IVa с температурой плавления и температурой плавления смешанной пробы с образцами, полученными по а) и б) $254-255^\circ$.

2. Получение промежуточного продукта III ($Z = S$), $R = \text{Ph}$. 1,03 г (0,005 мол.) I ($Z = S$), 1,05 г (0,005 мол.) 3-фенилизороданина и 0,5 г (0,006 мол.) ацетата натрия кипятят в этаноле в течение 1,5 час. Реакционную массу охлаждают, отделяют вынавшийся осадок и промывают 70% водным раствором этанола. Получено 1,7 г (82%) III с т. пл. 180° (разл.).

Найдено %: C 54,2; H 2,35; S 23,9
 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено %: C 54,5; H 2,78; S 24,2

3. 4-Тиогидантоин. а) 2,65 г (0,01 мол.) бетаина I ($Z = \text{NPh}$) в 50 мл воды нагревают до 50° и пропускают сероводород в течение 40 мин. Реакционную массу оставляют на сутки, осадок отделяют и кристаллизуют

из этанола. Получено 1,5 г (77%) 4-тиогидантоина с т. пл. 212—212,5°

Найдено %: С 56,1; Н 4,23; N 14,38; S 16,57
 $C_6H_8N_2OS$. Вычислено %: С 56,2; Н 4,1; N 14,5; S 16,66

Мол. вес найдено 190 (по Раству), вычислено 192.

б) 17,6 г (0,1 мол.) 1-фенилгидантоина, 11,1 г (0,05 мол.) пентасернистого фосфора и 50 мл диоксана нагревают при 100° в течение 3,5 час. Реакционную массу охлаждают, фильтруют. Фильтрат разбавляют водой. Отделяют выпавший осадок и кристаллизуют из этанола. Получено 16 г (84%) 4-тиогидантоина с температурой плавления и температурой плавления смешанной пробы с образцом, полученным по а) 212—213°.

4. 1-Фенил-5-формил-4-(1-пиридиний)-имидазол-2-оксид. 8,9 г (0,04 мол.) 4-хлор-5-формил-1-фенилимидазол-2-оксид (0,12 мол.) пиридина в 15 мл диметилформамида выдерживают при температуре 60° 2 часа, охлаждают. Отфильтровывают образовавшийся обильный осадок, из диметилформамида красные кристаллы. Выход 5,8 г (55%), т. пл. 272°.

Найдено %: С 67,7; Н 4,3; N 15,8
 $C_{15}H_{11}N_3O_2$. Вычислено %: С 67,9; Н 4,2; N 15,8

5. 5-Формил-4-(1-пиридиний)-тиазол-2-оксид. Получен аналогично I ($Z=S$) из 4-хлор-5-формилтиазолинона-2 и пиридина. Выход 65%, т. пл. 214—216° (разл., из ДМФА). У.-ф. спектр: λ_{max} 257 нм ($lg \epsilon$ 3,87), 317 нм ($lg \epsilon$ 3,97)

Найдено %: С 52,6; Н 3,4; N 13,5; S 15,5
 $C_9H_6N_2O_2S$. Вычислено %: С 52,5; Н 2,9; N 13,6; S 15,5

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
28 X 1974