

1-Изотиоцианато-2-хлор-3-арилпропаны (Ia,б) получены по методике, описанной в работе [2].

2-Морфолино-5-(4-толилметил)-2-тиазолин (IIIa, C₁₅H₂₀N₂OS). К раствору 0,01 моль изотиоцианата (Ia) в 8 мл ацетона при перемешивании добавляют 0,022 моль морфолина. Через 10 мин добавляют 50 мл воды, осадок тиазолина (IIIa) фильтруют. Выход 2,37 г (86%), T_{пл} 111...112 °С (бензол—гексан). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 2,26 (3H, с, CH₃); 2,76 (1H, д, д, CH₂Ar); 2,89 (1H, д, д, CH₂Ar); 3,25 (4H, т, CH₂NCH₂); 3,57 (4H, т, CH₂OCH₂); 3,70 (1H, д, д, 4-CH₂); 3,87 (1H, д, д, 4-CH₂); 4,14 (1H, м, CH); 7,10 м. д. (4H, с, C₆H₄).

2-Фениламино-5-(2-хлорфенилметил)-2-тиазолин (IIIб, C₁₆H₁₅ClN₂S), существующий в таутомерном равновесии с иминоформой, получают при обработке тиомочевины (IIб) NaOEt в этаноле. Выход 78%, T_{пл} 102...103 °С (циклогексан). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 2,99 (1H, д, д, CH₂Ar); 3,14 (1H, д, д, CH₂Ar); 3,79 (1H, д, д, 4-CH₂); 3,92 (1H, д, д, 4-CH₂); 4,19 (1H, м, CH); 7,20...7,46 (9H, м, аром. протоны); 6,92 (т, 3-NH); 8,91 м. д. (уш. с, NHPh).

2-Метокси-5-(4-толилметил)-2-тиазолин (IVa, C₁₂H₁₅NOS). Кипятят 10 ммоль соединения Ia и 10 ммоль MeONa в 30 мл MeOH в течение 1 ч. Добавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром, сушат MgSO₄. После упаривания растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,06 г (93%), T_{кип} 148 °С (1,5 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,5700. Спектр ПМР (ацетон-D₆): 2,28 (3H, с, CH₃); 2,87 (1H, д, д, CH₂Ar); 2,98 (1H, д, д, CH₂Ar); 3,83 (3H, с, CH₃O); 3,75 (1H, д, д, 4-CH₂); 3,93 (1H, д, д, 4-CH₂); 4,28 (1H, м, CH); 7,12 м. д. (4H, с, C₆H₄).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Эта работа частично поддержана Международной Соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант N APU 053075.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спрейг Дж., Ленд А.* // Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эдлерфилда. — М.: ИЛ, 1961. — Т. 5. — С. 531.
2. *Обушак Н. Д., Карпьяк В. В., Ганущак Н. И., Ковальчук Е. П., Тихонов В. П.* // ЖОРХ. — 1993. — Т. 29. — С. 1386.

В. В. Карпьяк, Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак

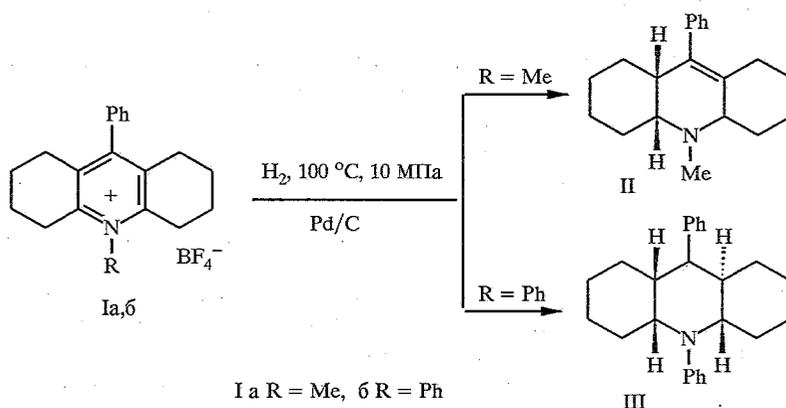
Львовский государственный
университет им. И. Франко,
Львов 290602

ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1278

Поступило в редакцию 04.03.97

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЕЙ ГИДРОАКРИДИНИЯ

Ранее нами на примере тетрафторбората 10-метил-9-фенил-сим-октагидроакридиния (Ia) было показано, что каталитическое восстановление его гетероцикла протекает не полностью, а с образованием додекагидроакридина (II) [1]. Других сведений о каталитическом восстановлении солей акридиния и их изологов в литературе не имеется. В продолжение указанной работы нами при гидрогенизации 9,10-дифенилзамещенной соли Ib неожиданно был выделен продукт ¹³C исчерпывающего восстановления гетерокольца (III). Методом ЯМР ¹³C спектроскопии установлено, что последний имеет *цис-анти-транс*-конфигурацию:



Полученные результаты позволяют прогнозировать синтез 9-Ar-10-R (Me, Ar)-пергидро- либо додекагидроакридинов в зависимости от природы заместителя при атоме азота.

Соли I были получены с выходами 60...66% при взаимодействии тетрафторбората 9-фенил-сим-октагидрооксантилия с метиламином и анилином соответственно по методике работы [2].

Тetraфторборат 9,10-дифенил-сим-октагидроакридиния (II, C₂₅H₂₆NBF₄). Выход 66%. T_{пл} 120...121 °C (этанол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2,06 (4H, т, 1- и 8-H); 2,86, (8H, м, 2-, 3-, 6- и 7-H); 3,42 (4H, т, 4- и 5-H); 7,45 и 7,83 (10H, два м, Наром).

цис-анти-транс-9,10-Дифенилпергидроакридин (III, C₂₅H₃₁N). В автоклав помещают 0,07 моль соли I, 0,07 моль анилина, 70 мл абс. этанола и 0,5 г 10% Pd/C. Смесь выдерживают при 100 °C 6 ч в атмосфере водорода. Начальное давление водорода 10 МПа. Далее катализатор отфильтровывают, из фильтрата при стоянии выпадают бесцветные кристаллы продукта III. Выход 58%. T_{пл} 134...136 °C (этанол). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21,39 (C₍₁₎, т); 25,65 (C₍₂₎, т); 20,26 (C₍₃₎, т); 30,75 (C₍₄₎, т); 62,11 (C_(4a), д); 32,34 (C₍₅₎, т); 26,57 (C₍₆₎, т); 25,92 (C₍₇₎, т); 30,37 (C₍₈₎, т); 39,46 (C_(8a), д); 53,70 (C₍₉₎, д); 44,53 (C_(9a), д); 69,12 м. д. (C_(10a), д).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетов П. В., Рожнова С. А., Кривенько А. П. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 68.
2. Katritzki A. R., Vapat J. B., Claramunt-Elguero R. M., Yates F. S., Dinulescu A., Balaban A. T., Chiralev F. // J. Chem. Res. (M). — 1978. — N 10. — P. 4783.

П. В. Решетов, Р. В. Селлер, А. П. Кривенько

Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского,
Саратов 410026

Поступило в редакцию 18.07.97

ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1279

НОВЫЙ ПРОСТОЙ СИНТЕЗ 1-АМИНО(ИМИНО)-3-МЕТИЛПИРИДО[1,2-а]- БЕНЗИМИДАЗОЛ-4-КАРБОНИТРИЛОВ

Производные 1-аминопиридо[1,2-а]бензимидазол-4-карбонитрила, обладающие флуоресцентными свойствами [1, 2], изучались как потенциально биологически активные вещества [3]. Описан лишь один многостадийный