

А. Ругавичюс, С. Валулене, З. Куодис

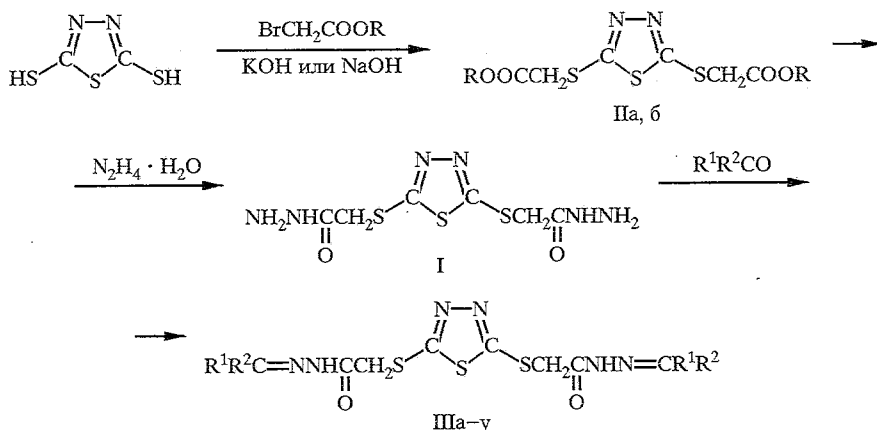
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИГИДРАЗОНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ДИГИДРАЗИДА 1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2,5-ДИТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Методом спектроскопии ПМР установлено, что дигидразоны, полученные путем конденсации дигидразида 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиогликолевой кислоты с альдегидами, кетонами или β -дикарбонильными соединениями, в растворах существуют в виде смеси стереоизомерных форм за счет конформационной и геометрической изомерии.

E', Z' -Конформационная (поворотная) изомерия за счет заторможенного вращения вокруг амидной связи $N-CO$ и E, Z -геометрическая *син*-, *анти*-изомерия относительно связи $N=C$ в гидразонах [1, 2] и ароилгидразонах [3] изучена достаточно подробно. Однако в литературе отсутствуют данные о подобном явлении в амбифункциональных соединениях, содержащих две гидразоновые группы. С целью заполнения существующего пробела в этой области мы провели синтез и изучили строение дигидразонов на основе дигидразида 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиогликолевой кислоты (I).

В патенте [4] исходный дигидразид (I) получен путем этерификации соответствующей кислоты и последующей конденсации образующегося диэфира (IIa, б) с гидразингидратом.

Нами предложен более удобный и простой метод синтеза дигидразида I. Диэфиры IIa, б были получены в результате прямого алкилирования 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола соответствующими эфирами монобромуксусной кислоты в присутствии едкого кали как в среде изопропанола, так и в воде в условиях межфазного катализа в присутствии хлористого триэтилбензиламмония (ТЭБА). Соединения IIa, б легко взаимодействуют в

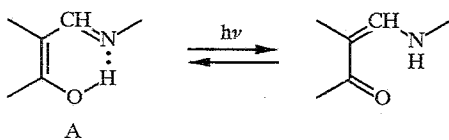


IIIa—л $R^1 = H$; о—y $R^1 = Me$; а $R^2 = Me$; б $R^2 = C_4H_9O$;
 в $R^2 = 2-HO-3-MeOC_6H_3$; г $R^2 = 4-MeOC_6H_4$; д $R^2 = 3,4-(OCH_2O)-C_6H_3$;
 е $R^2 = 2,4-(HO)_2C_6H_3$; ж $R^2 = 3,4-(HO)_2C_6H_3$; з $R^2 = 4-Me_2NC_6H_4$; и $R^2 = 2, 3-(MeO)_2C_6H_3$;
 к $R^2 = 2-HOC_6H_4$; л $R^2 = CH_2CH(OH)CH_3$; о $R^2 = Me$; п $R^2 = CH_2CH_2CH=CH_2$;
 р $R^2 = CH=C(CH_3)_2$; с $R^2 = Ph$; т $R^2 = 2-OHC_6H_4$; у $R^2 = 4-HOC_6H_4$
 м $R^1 + R^2 = (-CH_2-)_5$; н ($R^1 + R^2$) = N-метилпиперидон

изопропанолем с гидразингидратом, образуя дигидразид I, конденсация которого с альдегидами или кетонами приводит к дигидразонам (IIIa—y). Их характеристики приведены в таблицах 1 и 2.

На основании данных работы [1] можно было предполагать, что дигидразоны IIIa—y существуют в виде четырех стереоизомерных форм за счет *E'*, *Z'*-конформационной и *E*, *Z*-геометрической изомерии. Нами установлено, что эти соединения в растворах ДМСО и ДМФА существуют в виде смеси двух стереоизомеров, что следует из удвоения сигналов протонов групп CH_2CO , $=\text{CH}$ и NH в спектрах ПМР, которые коалесцируют при нагревании указанных растворов до 120 °С.

Согласно литературным данным [1, 5, 6], сигналы протонов групп CH_2CO и NH *Z'*-конформера в дигидразонах IIIa—y находятся в более сильном поле, а сигнал протона группы $=\text{CH}$ — в более слабом по сравнению с соответствующими сигналами *E'*-конформера. Из таблицы 2 видно, что равновесие всех дигидразонов, кроме IIIв, е, к, в растворах сильно полярных растворителей ДМСО или ДМФА сдвинуто в сторону *E'*-изомера.



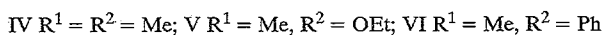
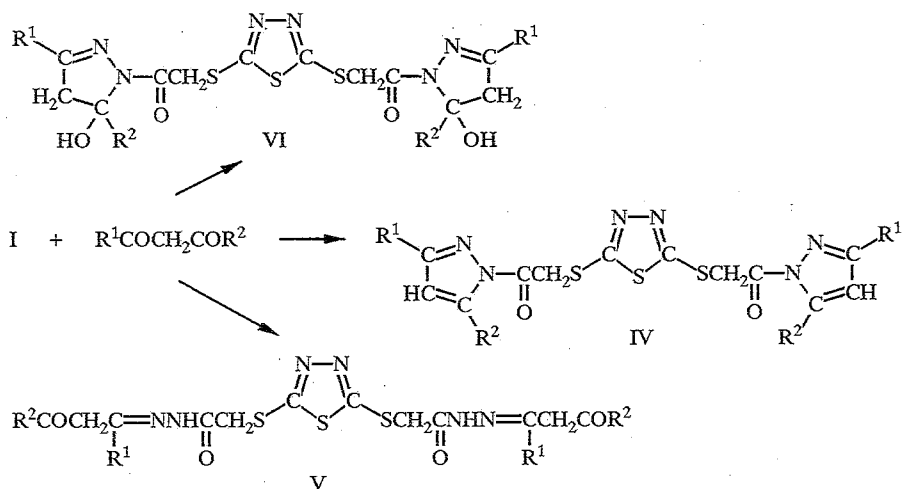
Известно, что ацилгидразоны как в *E'*-, так и в *Z'*-формах способны к образованию межмолекулярных водородных связей (ММВС), причем лишь в *E'*-форме могут получаться циклические димеры [3,5]. Однако в дигидразонах IIIв, е, к, полученных на основе 2-гидроксibenзальдегидов, явно преобладает *Z'*-изомер. Эти соединения обладают люминесценцией, объяснимой образованием в азометинах жесткой группировки (A), которая связывает электронный дублет азинного азота протоном [7] и которая явно предпочтительнее может возникнуть в преобладающем *Z'*-изомере. В нашем случае слабая люминесценция замечена и для гидразонов, имеющих конформационные изомеры, в которых определенная часть поглощенной энергии расходуется на превращения конформеров [8].

В литературе имеются данные о том, что продукты взаимодействия β -дикарбонильных соединений с гидразидами кислот образуют системы с таутомерной гидразоновой, 5-оксипиразолиновой или пиразольной формой [1, 9]. Мы установили, что реакция дигидразида I с разными β -дикарбонильными соединениями протекает региоспецифично и в каждом случае образуется по одному продукту конденсации. Так, в случае ацетилацетона был выделен дипиразол (IV), нагревание которого в растворе ДМФА не вызывает коалесценции сигналов протонов группы CH_2CO . По-видимому, амидная связь $\text{N}-\text{CO}$ в пиразоле IV находится в состоянии сопряжения с пиразольным кольцом, что резко повышает барьер вращения относительно этой связи по сравнению с другими дигидразонами. Сопряженность системы подтверждает и смещение полосы поглощения карбонильной группы в ИК спектре до 1715, в то время как полосы поглощения карбонильной группы остальных дигидразонов находятся в области 1660...1680 cm^{-1} .

Реакция дигидразида I с ацетоуксусным эфиром приводит к образованию соединения (V) с линейной гидразоновой структурой, что подтверждают данные ПМР и ИК спектра. В спектре ПМР дигидразона V сигнал метильной группы (R^1) находится при 1,84, сигналы группы OC_2H_5 (R^2) — при 1,13 (CH_3) и 3,98 м. д. (CH_2). В ИК спектре этого соединения наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 1667 и 1707, соответствующие валентным колебаниям (ν) группы CO в группировках CONH - и COO -соответственно, а также сильная полоса поглощения при 3160 cm^{-1} , соответствующая ν группы NH .

Характеристики гидразонов IIIa—y, IV—VI

Соединение	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			T _{пл.} °C	Выход, %
	C	H	S		C	H	S		
IIIa	34,76	4,09	27,82	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S ₃	34,67	4,07	27,76	190...191	89
IIIб	42,76	3,05	21,53	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₄ S ₃	42,66	3,13	21,35	176...177	83
IIIв	47,21	4,06	16,82	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₆ S ₃	46,96	3,94	17,10	182...183	80
IIIг	49,66	4,31	18,28	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₄ S ₃	49,79	4,18	18,13	176...178	72
IIIд	47,39	3,35	17,10	C ₂₂ H ₁₈ N ₆ O ₆ S ₃	47,30	3,24	17,22	215...217	95
IIIе	44,82	3,54	18,24	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O ₆ S ₃	44,93	3,38	17,99	224...227	84
IIIж	44,99	3,31	18,15	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O ₆ S ₃	44,93	3,38	17,99	140(разл.)	51
IIIз	51,70	5,02	17,44	C ₂₄ H ₂₈ N ₈ O ₂ S ₃	51,78	5,07	17,28	213...214	81
IIIи	49,15	4,24	16,10	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₆ S ₃	48,96	4,11	16,34	217...218	92
IIIк	47,58	3,80	18,91	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₃	47,80	3,61	19,14	214...215	91
IIIл	38,52	5,27	22,32	C ₁₄ H ₂₂ N ₆ O ₄ S ₃	38,70	5,10	22,13	182...183	46
IIIм	47,50	5,69	21,08	C ₁₈ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₃	47,56	5,76	21,16	149...151	86
IIIн	44,49	6,05	19,68	C ₁₈ H ₂₈ N ₈ O ₂ S ₃	44,61	5,82	19,84	97...98	71
IIIо	38,70	4,68	25,42	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₂ S ₃	38,49	4,84	25,68	195...196	86
IIIп	47,48	5,79	21,41	C ₁₈ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₃	47,55	5,76	21,16	94...95	87
IIIр	47,58	5,68	21,36	C ₁₈ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₃	47,55	5,76	21,16	159...160	80
IIIс	53,25	4,31	19,20	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₂ S ₃	53,05	4,45	19,31	221...222	46
IIIт	49,72	4,35	17,92	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₄ S ₃	49,80	4,18	18,13	144...145	68
IIIу	49,53	4,28	18,39	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₄ S ₃	49,80	4,18	18,13	184...185	58
IV	43,78	4,02	22,09	C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₂ S ₃	43,61	4,11	21,84	140...141	34
V	41,56	5,22	18,36	C ₁₈ H ₂₆ N ₆ O ₆ S ₃	41,69	5,05	18,55	170...171	85
VI	53,67	4,68	16,71	C ₂₆ H ₂₆ N ₆ O ₄ S ₃	53,59	4,50	16,51	134...135	62



Изучение спектра ПМР продукта конденсации дигидразида I с бензоилацетоном показало, что образуется дигидразон (VI), имеющий 5-гидроксипиразолиновую структуру. Сигнал группы CH_2 пиразолинового кольца находится при 3,04, а сигнал протона гидроксила — при 7,00 м. д. Последний, как и следовало ожидать, при добавлении трифторуксусной кислоты исчезает. Можно предположить, что отщепление воды от гидроксипиразолина V в данных условиях затруднено из-за $-I$ эффекта фенильного заместителя, который препятствует отщеплению гидроксильной группы. При конденсации с ацетилацетоном метильная группа, имеющая $+I$ эффект, способствует отщеплению воды и реакция не останавливается на 5-гидроксипиразолине, а протекает до образования дипиразола IV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре UR-10 для таблеток КВг, спектры ПМР — на спектрометре Hitachi R-22 (90 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Количественные определения проведены на основании спектров ПМР пятикратным интегрированием сигнала группы CH_2CO .

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, данные спектров ПМР — в табл. 2.

Эфиры 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиогликолевой кислоты (Па,б). А. К смеси 400 мл изопропанола и 37,5 г (0,25 моль) 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола приливают раствор 28,6 г (0,51 моль) едкого кали в 15 мл воды, далее при перемешивании и температуре 35 °С по каплям добавляют 85,2 г (56,6 мл, 0,51 моль) этилового эфира монобромуксусной кислоты, после чего смесь перемешивают еще 1,5 ч при 65...70 °С, разбавляют водой, выпавшие кристаллы диэтилового эфира Пб отфильтровывают, промывают водой. Выход 70%. $T_{пл}$ 57...58 °С. Лит. $T_{пл}$ 59...60 °С [4]. Аналогично из метилового эфира монобромуксусной кислоты получают диметилловый эфир Па. Выход 59%. $T_{пл}$ 73...74 °С. Лит. $T_{пл}$ 73...74 °С [4].

Б. В 200 мл воды растворяют 16,8 г (0,42 моль) едкого натра и 0,5 г ТЭБА, добавляют 30 г (0,2 моль) 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и по каплям 61,2 г (38 мл, 0,4 моль) метилового эфира монобромуксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала 30 °С, после чего смесь перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы продукта Па отфильтровывают и многократно промывают водой. Выход 70%. $T_{пл}$ 72...73 °С.

Дигидразид 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиогликолевой кислоты (I). В раствор 29,4 г (0,1 моль) диметилового эфира Па в 350 мл изопропанола при температуре 30...40 °С добавляют по каплям 50 мл гидразингидрата. Выпавший обильный аморфный осадок продукта I отфильтровывают, промывают изопропанолом. Выход 98%. $T_{пл}$ 154 °С. Лит. $T_{пл}$ 164 °С [4].

Данные спектров ПМР соединений Ша—у, IV—VI

Соединение	Растворитель	Химические сдвиги, δ , м. д.				E' -изомер, %
		$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, с	$=\text{CH}$, с	NH , с	Другие сигналы	
Ша	DMCO-D ₆	3,91 (Z'), 4,27 (E')	7,24 (1H, м)	11,07 (Z'), 11,11 (E')	1,76 (3H, д, CH ₃)	65
Шб	DMCO-D ₆	4,03 (Z'), 4,41 (E')	7,75 (E'), 7,95 (Z')	11,44 (Z'), 11,51 (E')	—	64
Шв	DMCO-D ₆	4,05 (Z'), 4,43 (E')	8,20 (E'), 8,27 (Z')	11,20 (Z'), 11,50 (E')	8,93 (1H, с, OH), 3,71 (3H, с, CH ₃)	40
Шг	DMFA-D ₇	4,11 (Z'), 4,53 (E')	8,01 (E'), 8,15 (Z')	11,33 (Z'), 11,58 (E')	3,71 (3H, с, CH ₃)	61
Шд	DMFA-D ₇	4,13 (Z'), 4,47 (E')	7,96 (E'), 8,11 (Z')	11,38 (Z'), 11,60 (E')	6,00 (2H, с, OCH ₂ O)	62
Ше	DMCO-D ₆	4,02 (Z'), 4,38 (E')	7,96 (E'), 8,07 (Z')	10,82 (Z'), 11,13 (E')	9,60 (1H, д, OH), 11,44 (1H, с, OH)	31
Шж	DMFA-D ₇	4,04 (Z'), 4,47 (E')	7,78 (E'), 7,89 (Z')	—	—	67
Шз	DMCO-D ₆	3,96 (Z'), 4,38 (E')	7,69 (E'), 7,87 (Z')	11,13 (Z'), 11,20 (E')	2,84 (6H, с, 2CH ₃)	62
Ши	DMCO-D ₆	4,01 (Z'), 4,40 (E')	8,13 (E'), 8,29 (Z')	11,42 (Z'), 11,58 (E')	3,67 (6H, д, 2CH ₃)	63
Шк	DMCO-D ₆	4,07 (Z'), 4,47 (E')	8,24 (E'), 8,33 (Z')	11,51 (Z'), 11,82 (E')	—	47
Шл	DMCO-D ₆	3,98 (Z'), 4,33 (E')	7,38 (1H, м)	10,82 (Z'), 10,90 (E')	0,98 (3H, д, CH ₃), 2,18 (2H, т, CHCH ₂), 3,67 (1H, м, CHCH ₃)	73
Шм	DMCO-D ₆	3,96 (Z'), 4,27 (E')	—	10,18 (Z'), 10,31 (E')	—	52
Шн	DMCO-D ₆	4,04 (Z'), 4,38 (E')	—	10,51 (Z'), 10,64 (E')	2,13 (3H, с), 2,33 (8H, м, (CH ₂) ₂ C(CH ₂) ₂)	57
Шо	DMCO-D ₆	4,01 (Z'), 4,31 (E')	—	10,14 (Z'), 10,27 (E')	1,79 (с, CH ₃) (E), 1,82 (с, CH ₃) (Z)	55
Шп	DMCO-D ₆	4,02 (Z'), 4,31 (E')	—	10,13 (Z'), 10,31 (E')	1,75 (с, CH ₃) (E), 1,81 (с, CH ₃) (Z)	58
Шр	DMCO-D ₆	4,07 (Z'), 4,33 (E')	—	10,17 (Z'), 10,33 (E')	1,73 (с, CH ₃) (E), 1,84 (с, CH ₃) (Z), 5,59 (1H, с, =CH)	56
Шс	DMCO-D ₆	4,11 (Z'), 4,33 (E')	—	10,57 (Z'), 10,80 (E')	2,18 (3H, с, CH ₃)	64
Шт	DMCO-D ₆	3,87 (Z'), 4,00 (E')	—	10,96 (E', Z')	2,27 (3H, с, CH ₃), 12,62 (1H, с, OH)	61
Шу	DMCO-D ₆	4,18 (Z'), 4,47 (E')	—	10,49 (Z'), 10,62 (E')	2,11 (3H, с, CH ₃), 9,64 (1H, с, OH)	65
IV	DMFA-D ₇	4,07 (Z'), 4,86 (E')	6,02	—	2,09 (3H, с, CH ₃ C=C), 2,36 (3H, с, CH ₃ C=N)	65
V	DMCO-D ₆	4,31 (E')	—	10,42 (Z'), 10,60 (E')	1,13 (3H, т, CH ₃ CH ₂), 1,84 (3H, с, CH ₃), 3,98 (кв, CH ₂ CH ₃)	*
VI	DMCO-D ₆	4,47 (E')	—	—	1,95 (3H, с, CH ₃), 3,04 (2H, с, C—CH ₂ —C), 7,00 (1H, с, OH)	100

* Соотношение E' , Z' -конформеров не рассчитано ввиду наложения сигнала CH_2CO Z' -конформера с сигналом группы CH_2CH_3 .

Дигидразид I получают аналогично из диэтилового эфира Пб. Выход 96%. $T_{пл}$ 152...153 °С. Найдено, %: С 24,60, Н 3,54, S 32,83. $C_6H_{10}N_6O_2S_3$. Вычислено, %: С 24,48, Н 3,42, S 32,68.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон ацетальдегида (Ша). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана и 3 мл ацетальдегида перемешивают 1 ч при 70 °С, диоксан частично отгоняют, кристаллы продукта Ша отфильтровывают и промывают ацетоном.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 2-фуральдегида (Шб). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 1,92 г (20 ммоль) 2-фуральдегида перемешивают 1,5 ч при 80 °С, диоксан частично отгоняют, кристаллы продукта Шб перекристаллизовывают из диоксана.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида (Шв) получают аналогично соединению Шб из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 3,04 г (20 ммоль) 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 4-метоксибензальдегида (Шг). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 40 мл диоксана, 5 мл воды и 2,72 г (20 ммоль) 4-метоксибензальдегида перемешивают 1 ч при 75 °С, охлаждают, кристаллы продукта Шг отфильтровывают и промывают эфиром.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 3,4-метилендиоксибензальдегида (Шд). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 40 мл диоксана, 5 мл воды и 3 г (20 ммоль) 3,4-метилендиоксибензальдегида перемешивают 1,5 ч при 85 °С, диоксан частично отгоняют, остаток разбавляют петролейным эфиром, кристаллы продукта Шд отфильтровывают и промывают петролейным эфиром.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 2,4-дигидроксибензальдегида (Ше). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,8 г (20 ммоль) 2,4-дигидроксибензальдегида перемешивают 2 ч при 85 °С, диоксан отгоняют, маслообразный остаток растирают в петролейном эфире, выпавшие кристаллы продукта Ше отфильтровывают и промывают петролейным эфиром.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 3,4-дигидроксибензальдегида (Шж) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,8 г (20 ммоль) 3,4-дигидроксибензальдегида по методике, описанной для дигидразона Ше. Полученные кристаллы растворяют в ацетоне, раствор фильтруют, фильтрат упаривают, маслообразный остаток растирают в воде, кристаллы продукта Шж отфильтровывают.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 4-диметиламинобензальдегида (Шз) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,98 г (20 ммоль) 4-диметиламинобензальдегида по методике, описанной для дигидразона Шд.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 2,3-диметоксибензальдегида (Ши) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 ммоль диоксана, 5 мл воды и 3,32 г (20 ммоль) 2,3-диметоксибензальдегида по методике, описанной для дигидразона Шд.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 2-гидроксибензальдегида (Шк). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,42 г (20 ммоль) 2-гидроксибензальдегида перемешивают 3 ч при 85 °С, диоксан частично отгоняют, кристаллы продукта Шк отфильтровывают и промывают водой.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 3-гидроксибутанала (Шл) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 1,74 г (20 ммоль) 3-гидроксибутанала по методике, описанной для дигидразона Шк.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон циклогексанона (Шм) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 1,96 г (20 ммоль) циклогексанона по методике получения дигидразона Шб.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон N-метилпиперидона (Шн) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,3 г (20 ммоль) N-метилпиперидона по методике получения дигидразона Шк.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон ацетона (Шо). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I и 100 мл ацетона кипятят 3 ч, ацетон частично отгоняют, кристаллы продукта Шо отфильтровывают и промывают эфиром.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 5-гексен-2-она (Шп) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 1,96 г (20 ммоль) 5-гексен-2-она по методике синтеза дигидразона Шб.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 4-метил-3-пентен-2-она (Шр). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 1,96 г (20 ммоль) 4-метил-3-пентен-2-она перемешивают 2 ч при 80 °С, диоксан частично отгоняют, кристаллы продукта Шр отфильтровывают и промывают диоксаном и метанолом.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон ацетофенона (Шс) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,4 г (20 ммоль) ацетофенона по методике синтеза дигидразона Шк.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 2-гидроксиацетофенона (Шт) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,5 г (20 ммоль) 2-гидроксиацетофенона по методике синтеза дигидразона Шк.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон 4-гидроксиацетофенона (Шу) получают из 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксана, 5 мл воды и 2,5 г (20 ммоль) 4-гидроксиацетофенона по методике синтеза дигидразона Шк.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолил-3,5-диметилпиразол (IV). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I и 50 мл ацетилацетона выдерживают 2 ч при 105 °С, ацетилацетон частично отгоняют, вязкую кристаллическую массу высушивают и перекристаллизацией из ацетона выделяют продукт IV.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолилгидразон ацетоуксусного эфира (V). К раствору 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I в 100 мл воды при 80 °С добавляют 2,6 г (20 ммоль) ацетоуксусного эфира, перемешивают при той же температуре 3 ч, кристаллы продукта V отфильтровывают и промывают этанолом.

1,3,4-Тиадиазол-2,5-дитиогликолил-3-метил-5-фенил-5-гидроксипиразолин (VI). Смесь 2,94 г (10 ммоль) дигидразида I, 50 мл диоксан, 5 мл воды и 3,22 г (20 ммоль) бензоилацетона перемешивают 3 ч при 85 °С, диоксан частично отгоняют, кристаллы отфильтровывают, фильтрат упаривают, добавляют 10 мл этанола, через сутки выпавшие кристаллы продукта VI отфильтровывают и промывают этанолом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рутавичюс А., Вальолене С., Куодис З. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 708.
2. Парпиев Н. А., Юсупов В. Г., Якимович С. И., Шарипов Х. Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. — Ташкент: Фан, 1988. — С. 162.
3. Palla G., Predieri G., Domiano P. // Tetrahedron. — 1986. — Vol. 42. — P. 3649.
4. Пат. 77538 СРР / Cascajal A. // РЖХ. — 1983. — 8Р179П.
5. Бежан И. П., Хрусталева В. А., Зеленин К. Н., Николаев В. П. // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 754.
6. Зеленин К. Н., Пинсон В. В., Потехин А. А., Бежан И. П., Хрусталева В. А., Лобанов П. С. // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 490.
7. Азометины / Под ред. С. В. Пономарева. — Ростов-на-Дону: Изд. Рост. ун-та, 1967. — С. 293.
8. Агачева Е. Б., Яковенко Т. И., Гачковский В. Ф. // ЖОрХ. — 1967. — Т. 3. — С. 1110.
9. Якимович С. И., Николаев В. Н., Куценко Э. Ю. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 2333.