

3-Амино-2-меркаптохиназолин-4(3H)-он (I). Нагревают при 200...210 °С в запаянной ампуле 0,865 г (0,005 моль) 5-(2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазолтиона-2 в течение 0,5 ч. После охлаждения смеси продукт растворяют в 20 мл 2% раствора КОН и бсаждают концентрированной уксусной кислотой. Получают 0,81 г (94%) II. $T_{пл}$ 239...240 °С. ИК-спектр (в вазелине): 3305 (NHас), 3272 (NH), 3225 (NHс), 1700, 1678 (C=O), 1640 $см^{-1}$ (C=N). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 8,07...7,33 (4H, м, CH), 6,39 (2H, с, NH₂), 3,46 м. д. (1H, с, SH).

2-Меркапто-1,3,4-тиадиазоло[2,3-*b*]хиназолин-5-он (III). Реакционную смесь, состоящую из 1,93 г (0,01 моль) I и 2,40 г (0,01 моль) ТМТД, в 6 мл ДМФА нагревают 1 ч при 100 °С, выливают в 50 мл 2% раствора КОН, отфильтровывают выпавшую серу и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Продукт отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сушат. Получают 2,28 г (97%) III. $T_{пл}$ 300 °С. ИК спектр (в вазелине): 3335 (NH), 2630 (SH), 1730 (C=O), 1640 $см^{-1}$ (д, C=N).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ainsworth C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 4475.
2. Pathac U. S., Devani M. V. // Indian J. Chem. — 1986. — Vol. B25. — P. 489.

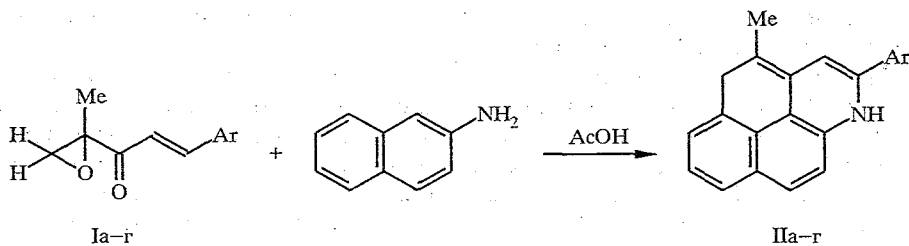
Г. Г. Русу, Д. Коваль, Я. Е. Гуцу, Н. А. Барба

Государственный университет Республики
Молдова, Кишинэу 277009

Поступило в редакцию 23.05.95

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АРИЛ-1,5-ДИГИДРО-1-АЗАПИРЕНА

Алифатические амины реагируют с эпоксиенонами с образованием 3-гидроксипиперидин-4-онов или 3-гидрокси-3-ацетилпирролидинов [1]. При этом на первой стадии процесса, в зависимости от природы растворителя, образуеться аддукт амина либо по двойной связи, либо по эпоксидному циклу (в результате его раскрытия) [2]. Подобным образом ведет себя в условиях данной реакции и анилин [3]. Нами обнаружено, что с β -нафтиламином в уксусной кислоте реакция эпоксиенонов (Ia—г) протекает более глубоко и приводит исключительно к 2-арил-1,5-дигидро-1-азапиренам. Предполагаемый механизм образования этих соединений включает стадии присоединения амина по двойной связи эпоксиенона и последующей конденсации—алкилирования фрагмента нафтиламина с участием карбонильной группы и эпоксидного цикла.



I, II a Ar = Ph, б Ar = *p*-MeC₆H₄, в Ar = *p*-EtOC₆H₄, г Ar = *p*-ClC₆H₄

4-Метил-2-(*n*-этоксифенил)-1,5-дигидро-1-азапирен (IIв). Растворяют 4,64 г (0,02 моль) соединения IIв в 30 мл уксусной кислоты и в атмосфере аргона прибавляют 2,86 г (0,02 моль) β-нафтиламина. Смесь выдерживают при комнатной температуре двое суток, выпавшие кристаллы азапирена IIв отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом и высушивают. Выход 7,30 г (95%). *T*_{пл} 177...178 °С. ИК спектр: 3430 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,25 (3H, т, CH₃CH₂, *J* = 7,0 Гц), 1,33 (3H, с, 4-Me), 3,40 (2H, с, CH₂ цикла), 3,92 (2H, к, CH₃CH₂, *J* = 7,0 Гц), 6,14 (2H, м, Наром), 6,86 (3H, м, Наром), 7,30 (4H, м, Наром), 8,20 м. д. (1H, м, Наром).

Аналогично получают соединения IIа, б, г.

4-Метил-2-фенил-1,5-дигидро-1-азапирен (IIа). Выход 91%. *T*_{пл} 184...185 °С. ИК спектр: 3430 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,33 (3H, с, 4-Me), 3,40 (2H, с, CH₂ цикла), 6,07 (2H, уш. с, Наром), 6,67 (1H, д, *J* = 8,0 Гц, Наром), 7,28 (6H, м, Наром), 8,20 м. д. (1H, м, Наром).

4-Метил-2-(*n*-метилфенил)-1,5-дигидро-1-азапирен (IIб). Выход 93%. *T*_{пл} 152...153 °С. ИК спектр: 3430 см⁻¹ (N—H). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,30 (3H, с, 4-Me), 2,16 (3H, с, Me_{Ar}), 3,36 (2H, с, CH₂ цикла), 6,04 (2H, уш. с, Наром), 6,64 (3H, м, Наром), 7,06 (4H, м, Наром), 8,20 м. д. (1H, м, Наром).

4-Метил-2-(*n*-хлорфенил)-1,5-дигидро-1-азапирен (IIг). Выход 96%. *T*_{пл} 176...177 °С. ИК спектр: 3430 см⁻¹ (NH). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,33 (3H, с, 4-Me), 3,36 (2H, с, CH₂ цикла), 6,00 (2H, м, Наром), 6,57 (1H, д, *J* = 8,6 Гц, Наром), 7,16 (6H, м, Наром), 8,16 м. д. (1H, м, Наром).

Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным.

Авторы выражают признательность ассоциации INTAS за финансовую поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я. // ЖОрХ. — 1970. — Т. 6. — С. 1565.
2. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М. // ХГС. — 1975. — № 5. — С. 670.
3. Цишчанка І. Р., Станішэўскі Л. С., Звонак А. М., Сьцін В. М. // Весці АН БССР. Сер. хім. наук. — 1977. — № 3. — С. 62.

А. М. Звонок

Белорусский государственный
технологический университет, Минск 220630

Поступило в редакцию 26.06.95

ХГС. — 1995. — № 7 — С. 1002

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ГЕТАРИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ ТИОКСАНТЕНОМ

Новый подход к синтезу гетарилированных анилинов состоит в попытке использовать для реакции с иминами вещества, водород которых склонен к гидридному переносу. Известно, что тиоксантен может принимать участие в реакции гидридного перемещения [1]. Методом электрохимического