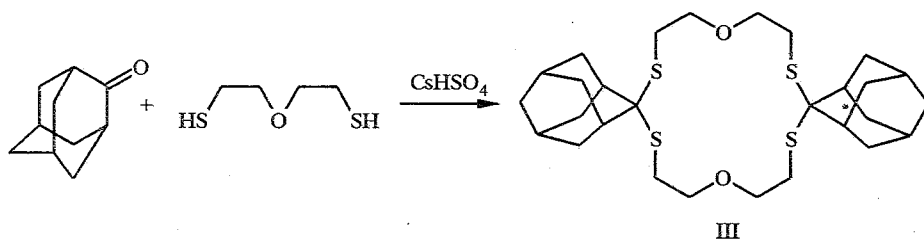
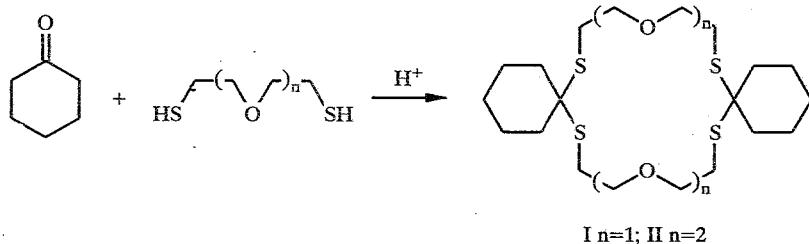


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЕ ТИАКРАУН-ЭФИРЫ,
ВКЛЮЧАЮЩИЕ ТИОАЦЕТАЛЬНУЮ ГРУППИРОВКУ

Тиакраун-эфиры привлекают большое внимание как селективные комплексообразователи для ионов тяжелых металлов [1, 2]. Однако некоторые их структурные типы, в частности тиаоацетали, представлены лишь единичными примерами [1—5]. В то же время они интересны своими конформационными особенностями [4, 5] и возможностью введения высоколипофильных заместителей в фрагмент S—C—S [5]. В настоящей публикации мы сообщаем о синтезе новых липофильных тиакраун-эфиров этого ряда исходя из циклических кетонов (циклогексанон, адамантанон) и дитиолов, полученных из соответствующих олигоэтиленгликолей.



Циклизацию эквимольных количеств реагентов проводили дегидратацией при кипячении в бензоле в присутствии TsOH (метод А) или нового реагента — гидросульфата цезия, полученного взаимодействием карбоната цезия и серной кислоты в мольном соотношении 1 : 2 (метод Б). Предложенное нами применение CsHSO₄, совмещающего свойства кислотного катализатора со способностью оказывать матричный эффект благодаря наличию иона цезия, позволило увеличить выход краун-эфира I и получить соединение III, которое при использовании TsOH выделить не удается. Соединения I и II выделяли колоночной хроматографией (силикагель, элюент хлороформ, хлороформ—этанол, 1 : 1), соединение III очищали кристаллизацией из бензола.

Тиакраун-эфир I (C₂₀H₃₆O₂S₄). Вязкое масло; выход 40% (А) и 80% (Б). Спектр ПМР (250 МГц, CDCl₃): 1,43 (4 H, м, CH₂), 1,62 (8 H, м, CH₂), 1,82 (8 H, м, CH₂), 2,79 (8 H, т, J = 7 Гц, CH₂S), 3,60 (8 H, т, J = 7 Гц, CH₂O). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %): 436 (1, M⁺), 219 (22), 185 (1), 159 (12), 141 (100), 114 (60), 81 (65), 61 (75).

Тиакраун-эфир (II, C₂₄H₄₄O₄S₄). Вязкое масло; выход 48% (А). Спектр ПМР (250 МГц, CDCl₃): 1,41 (4 Н, м, CH₂), 1,60 (8 Н, м, CH₂), 1,79 (8 Н, м, CH₂), 2,78 (8 Н, т, J = 7 Гц, CH₂S), 3,60 (16 Н, м, CH₂O). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %): 442 (3), 360 (63), 301 (15), 212 (22), 180 (32), 124 (43), 103 (54), 45 (100).

Тиакраун-эфир (III, C₂₈H₄₄O₂S₄). Выход 50% (Б). T_{пл} 224 °С. Спектр ПМР (360 МГц, CDCl₃): 1,62 (8 Н, м, CH₂), 1,70 (4Н, уш. с, CH), 1,89 (8 Н, м, CH₂), 2,52 (8 Н, м, CH, CH₂), 2,84 (8 Н, т, J = 6,5 Гц, CH₂S), 3,71 (8 Н, т, J = 6,5 Гц, CH₂O). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %): 540 (3), 404 (2), 270 (22), 238 (13), 202 (5), 166 (100).

Авторы признательны НТП «Тонкий органический синтез» Госкомитета РФ по высшему образованию за поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronkov M. G., Knutov V. I. // Sulfur Reports. — 1986. — Vol. 6. — P. 137.
2. Cooper S. R. // Acc. Chem. Res. — 1988. — Vol. 21. — P. 141.
3. Bartsch R. A., Czech B. P., Huang Z., Strzelbicka B., Holwerda R. A. // J. Coord. Chem. — 1988. — Vol. 18. — P. 105.
4. DeGroot B., Loeb S. J. // Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30. — P. 3103.
5. Edema J. J. H., Hoogenraad M., Kellogg R. M., Kooijman H., Spek A. L. // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 5282.

В. В. Самошин, К. В. Кудрявцев, Н. С. Зефиоров

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 117571

Поступило в редакцию 17.10.94

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДМСО С МОЧЕВИНАМИ — ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПУТЬ К 1,3,5-ТРИС(МЕТИЛТИОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИН-2,4,6-ТРИОНУ

В литературе имеется ряд сообщений о реакциях N-метилтиометилирования диметилсульфоксидом некоторых азотсодержащих соединений, например амидов [1, 2], фталазиндионов [3]. Однако до сих пор не изучались высокотемпературные превращения мочевины под действием ДМСО. Мы установили, что кипячение мочевины или бензилиденбисмочевины (I) в ДМСО приводит к продукту (II) с выходами 16% или 20% соответственно. В случае бисмочевины I с выходом 33% образуется также продукт ее внутримолекулярной циклизации (III), полученный ранее из бензальдегида и мочевины [4].

