

Н. Д. Обушак, В. С. Матийчук, Р. Л. Мартяк,
Н. И. Ганущак

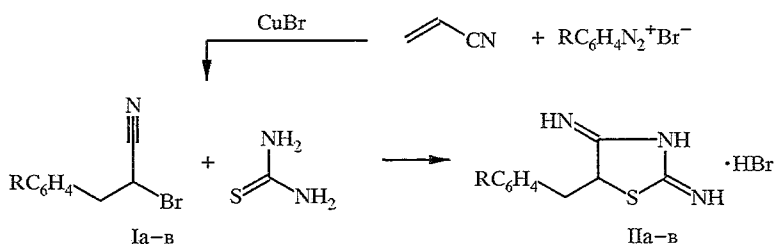
СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ
НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АНИОНАРИЛИРОВАНИЯ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

4*. ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ
3-АРИЛ-2-ГАЛОГЕН(ТИОЦИАНАТО)ПРОПИОНИТРИЛОВ

Продукты анионарилирования акрилонитрила циклизуются при взаимодействии с S,N-нуклеофилами. В реакции 3-арил-2-галогенпропионитрилов с тиомочевинной и N-фенилдитиокарбаматом аммония образуются соответственно 2,4-диимино-5-арилметилтиазолидины и 4-амино-5-арилметил-3-фенил-4-тиазолин-2-тионы. 3-Арил-2-тиоцианатопропионитрилы взаимодействуют с бромистым водородом, образуя 4-амино-5-арилметил-2-бромтиазолы.

Продукты галогенарилирования акролеина и эфиров акриловой кислоты являются удобными реагентами для получения производных тиазола и 4-тиазолидона [1, 2]. В настоящем сообщении найденный ранее подход применен для разработки методов синтеза гетероциклических соединений на основе α -функционализированных нитрилов, получаемых при взаимодействии арендиазониевых солей с акрилонитрилом в условиях купрокатализа [3]. Известно, что нитрилы, содержащие в α -положении функциональную группу, используются для получения пяти- и шестичленных гетероциклов, однако круг таких реагентов довольно ограничен [4, 5].

Нами установлено, что продукты бромарилирования акрилонитрилов Ia—в реагируют с тиомочевинной, образуя гидробромиды 2,4-диимино-5-арилметилтиазолидинов IIa—в (см. таблицу).

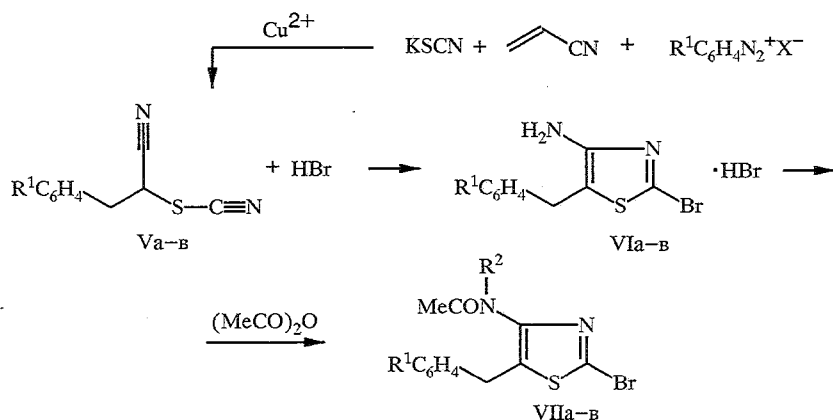


a R = H, б 2-Me, в 4-MeO

Иодзамещенные аналоги нитрилов Ia—в — $RC_6H_4CH_2CH(I)CN$, полученные иодарилированием акрилонитрила [6], реагируют с тиомочевинной аналогично.

* Сообщение 3 см. [1].

Иной тип α -замещенных нитрилов синтезирован взаимодействием акрилонитрила с тетрафторборатами или сульфатами аренидиазония и тиоцианатом калия. Нами установлено, что полученные α -тиоцианатонитрилы Va—в, присоединяя бромистый водород, циклизируются с образованием гидробромидов 4-амино-5-арилметил-2-бромтиазолов VIa—в [11]. Амино-тиазолы VIa—в выделены нами в виде моно- или диацетильных производных VIIa—в.



a $\text{R}^1 = 4\text{-Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; б $\text{R}^1 = 2\text{-Cl}$, $\text{R}^2 = \text{MeCO}$; в $\text{R}^1 = 4\text{-Cl}$, $\text{R}^2 = \text{MeCO}$; X = BF_4 , HSO_4

Производные 4-аминотиазола сравнительно труднодоступны [12], однако предлагаемый метод позволяет легко получать такие соединения и использовать их как реагенты в синтезе сложных гетероциклических систем.

Таким образом, показана возможность использования продуктов анионарирования акрилонитрила для синтеза производных тиазола, которые невозможно или трудно синтезировать другими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР снимали на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО- D_6 , внутренний стандарт ГМДС.

Нитрилы Ia—в и Va—в получали по методикам, близким описанным в работах [13, 14]. 3-(2-Метилфенил)-2-бромпропионитрил Ib получен с выходом 23%, $T_{\text{кип}} 140^\circ\text{C}$ (3 мм), $n_{\text{D}}^{20} 1,5625$; 3-(4-метоксифенил)-2-бромпропионитрил Iv с выходом 47%, $T_{\text{кип}} 147\text{--}149^\circ\text{C}$ (3 мм), $T_{\text{пл}} 33^\circ\text{C}$ (спирт); 3-(2-хлорфенил)-2-тиоцианатопропионитрил Vб с выходом 60%, $T_{\text{пл}} 67^\circ\text{C}$ (CCl_4). Константы соединений Ia, Va, в совпадают с приведенными в литературе [13, 14].

Гидробромид 5-бензил-2,4-диминотиазолидина (IIa). К раствору 0,76 г (10 ммоль) тиомочевины в 50 мл спирта добавляют 2,1 г (10 ммоль) 3-фенил-2-бромпропионитрила Ia. Смесь кипятят 1 ч, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Аналогично получают соединения IIб, в.

4-Амино-5-(4-метоксифенилметил)-3-фенил-4-тиазолин-2-тион (IV). К раствору 0,93 г (5 ммоль) N-фенилдитиокарбамата аммония в 2 мл ДМФА добавляют 1,2 г (5 ммоль) нитрила Iv, перемешивают 20 мин при комнатной температуре. После добавления 50 мл воды образуется осадок соединения IV. Выход 94%. $T_{\text{пл}} 93^\circ\text{C}$. Спектр ПМР: 3,74 (3H, с, CH_3O); 3,83 (2H, с, CH_2); 4,94 (2H, с, NH_2); 6,91 (2H, д, C_6H_4); 7,18 (2H, д, C_6H_4); 7,29 (2H, м, C_6H_5); 7,54 м. д. (3H, м, C_6H_5). Найдено, %: С 62,03; Н 5,01. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 62,16; Н 4,91.

4-Диацетиламино-2-бром-5-(2-хлорфенилметил)тиазол (VIIб). В раствор 1 г нитрила Vб в 30 мл безводного бензола пропускают НВг в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают, добавляют к нему 6 мл уксусного ангидрида и кипятят 40 мин. После охлаждения реакционную смесь выливают в 20% раствор CH_3COONa , выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этил-ацетата. Выход тиазола VIIб 58%. $T_{\text{пл}}$ 66...68 °С. Спектр ПМР: 2,17 (6H, с. CH_3O); 4,11 (2H, с. CH_2); 7,34 (3H, м, C_6H_4); 7,47 м. д. (1H, м, C_6H_4). Найдено, %: С 43,52; Н 3,07; N 7,10. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrClN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 43,37; Н 3,12; N 7,23.

Константы соединений VIIа, в приведены в работе [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Обушак Н. Д., Матийчук В. С., Гануцак Н. И., Бурлак Ю. Э.* // ХГС. — 1998. — № 4. — С. 555.
2. *Обушак Н. Д., Матийчук В. С., Гануцак Н. И.* // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 1081.
3. *Домбровский А. В.* // Успехи химии. — 1984. — Т. 53. — С. 1625.
4. *Зильберман Е. Н.* Реакции нитрилов. — М.: Химия, 1972. — 448 с.
5. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С—Н-, О—Н- и S—Н-групп / Под ред. Ф. С. Бабичева. — Киев: Наукова думка, 1985. — 200 с.
6. *Гануцак Н. И., Обушак Н. Д., Полищук О. П.* // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22. — С. 2554.
7. *Davies W., Maclaren J. A., Wilkinson L. R.* // J. Chem. Soc. — 1950. — N 12. — P. 3491.
8. *Land A. H., Ziegler C., Sprague J. M.* // J. Org. Chem. — 1946. — Vol. 11. — P. 617.
9. *Довлатян В. В., Аветисян Ф. В.* // Арм. хим. журн. — 1973. — Т. 26. — С. 240.
10. *Gewald K.* // J. prakt. Chem. — 1966. — Bd 32. — S. 26.
11. *Обушак Н. Д., Матийчук В. С., Гануцак Н. И., Мартяк Р. Л.* // ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1142.
12. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп / Под ред. Ф. С. Бабичева. — Киев: Наукова думка, 1987. — С. 78.
13. *Brinner W. H., Perger H.* // Monatsh. Chem. — 1948. — Bd 79. — S. 187.
14. *Найдан В. М., Найдан Г. Д., Домбровский А. В.* // ЖОХ. — 1979. — Т. 49. — С. 1829.