

Повышенная реакционная способность натриевой соли 2-оксо-4-(2-тиенил)бутеновой кислоты по сравнению с этиловым эфиром 2-оксо-4-фенилбутановой кислоты при взаимодействии с гидроксиламином, по-видимому, связана с наличием конъюгированных двойных связей в исходной молекуле и наличием тиенильной группировки. Можно также предположить, что в реакциях с гидроксиламином соли  $\alpha$ -оксокислот обладают более высокой реакционной способностью, чем их эфиры.

Синтез 2-гидроксиимино-4-(2-тиенил)бутенгидроксамовой кислоты. К суспензии 0,84 г гидрохлорида гидроксиламина в 5 мл метанола добавляют метилат натрия (0,18 г натрия растворено в 3,08 мл метанола). Образовавшийся хлорид натрия отфильтровывают.

К 0,5 г ( $2,12 \cdot 10^{-3}$  моль) натриевой соли 2-оксо-4-(2-тиенил)бутеновой кислоты (чистота 86,7%) при охлаждении добавляют 2,5 эквивалента гидроксиламина в растворе метанола (получение см. выше) и выдерживают смесь 12 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок (0,33 г, чистота 70%) отфильтровывают.

Содержание 2-гидроксиимино-4-(2-тиенил)бутенгидроксамовой кислоты определено методом ВЭЖХ на хроматографе Du Pont 850 с использованием колонки (3,9×150 мм), наполненной Silasorb C 18, элюент 20%  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 80% 0,1 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pH 2,5, ультрафиолетовый детектор,  $\lambda = 220$  нм. Скорость элюента 1,0 мл/мин. Фильтрат, по данным ВЭЖХ, содержит 0,09 г исходного соединения. Выход составил 51,8% в расчете на прореагировавшее исходное соединение. Осадок очищают перекристаллизацией из бутанола, и получают 0,12 г белого мелкокристаллического вещества.  $T_{\text{пл}} 180$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , м. д. ( $\text{DMSO}-d_6$ ): 6,68 (1H, д,  $\alpha$ -CH); 7,02 (1H, д, д, 4-CH); 7,22 (1H, д, 3-CH); 7,49 (1H, д, 5-CH); 7,64 (1H, д,  $\beta$ -CH). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1650 (C=O); 3180 (NH); 3280 (NH). Вещество дает характерную фиолетовую окраску при взаимодействии с раствором  $\text{FeCl}_3$ . Найдено, %: C 41,31; H 4,02; N 11,77.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_3\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 41,73; H 4,38; N 12,17.

Финансирование работы проводилось Латвийским советом по науке (грант № 709).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жунгшету Г. И., Артеменко А. И. // Гидроксамовые кислоты (N-гидроксиамиды) и их производные. — Кишинев, Штиинца: 1986. — С. 137.
2. Panchenko N., Katkevich M., Slavinska V. // Xth Conf. of organic chemistry and biochemistry of young scientists: Abstr. of papers. — Czech., Liblice, 1998. — P. 79.

Н. Г. Панченко, В. А. Славинская

Латвийский институт органического синтеза,  
Puza LV-1006  
e-mail: natella@osi.lanet.lv

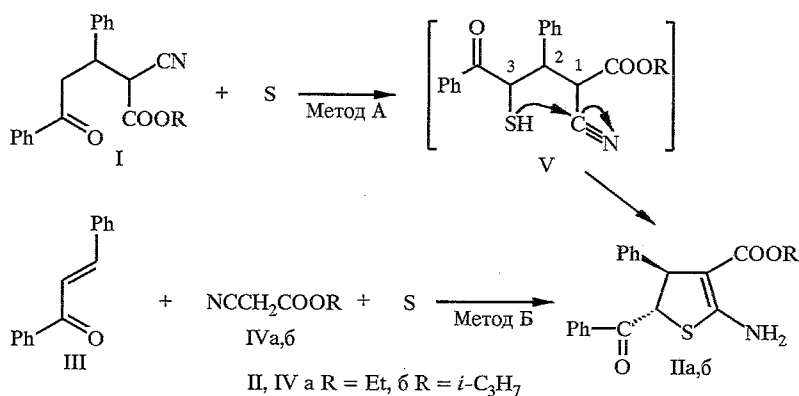
Поступило в редакцию 10.09.98

ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1266

### СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ *транс*-4,5-ДИГИДРО-2-АМИНОТИОФЕНОВ

Известно, что взаимодействие 2-арил-3-ароил-1,1-дицианопропанов с элементарной серой в присутствии оснований протекает с образованием 4,6-диарил-3-циано-2-тио-1,1-дицианопропанов [1].

Мы впервые обнаружили, что реакция 1-алкоксикарбонил-3-бензоил-1-циано-2-фенилпропана (I) с элементарной серой при непродолжительном кипячении в этаноле в присутствии триэтиламина протекает с образованием замещенных *транс*-4,5-дигидро-2-аминотиофенов (II) (метод А). Эти же соединения получены трехкомпонентной конденсацией халкона (III), эфира цианоуксусной кислоты (IV) и серы без предварительного выделения соединения I (метод Б).



Вероятно, схему данной реакции можно представить как первоначальное тиолирование атома углерода С(3), а не С(1), как в случае соответствующих дитианопрпанов [1]. Последующая циклизация интермедиата (V) приводит к образованию соединений II. Обнаруженная реакция отличается от известной реакции Гевальда [2] тем, что активатором SH-кислотности служит электрооакцепторная группа PhCO, непосредственно связанная с тиолируемым атомом углерода С(3), а не нитрильная, связанная с тиолируемым атомом углерода через два атома углерода. Это позволяет получать гидрированные тиофены.

*транс*-2-Амино-5-бензоил-4-фенил-3-этоксикарбонил-4,5-дигидротиофен (IIa). А. Смесь 1,6 г (0,005 моль) соединения I, 0,26 г (0,008 моль) серы и 0,3 мл пиперидина в 10 мл этанола кипятят в течение 1,5 ч. Реакционную смесь отфильтровывают через складчатый фильтр, охлаждают до 20 °С и разбавляют 5 мл 5% соляной кислоты. Осадок перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,2 г (68%).  $T_{пл}$  183...185 °С.

Б. Смесь 1,04 г (0,005 моль) халкона III, 0,57 г (0,005 моль) соединения IVa и 0,1 г этилата натрия в 10 мл этанола перемешивают при 20 °С 0,5 ч. К реакционной смеси добавляют 0,26 г (0,008 моль) серы, 0,3 мл пиперидина и далее обрабатывают как по методу А. Выход 0,9 г (52%). ИК спектр (KBr): 3285, 3197 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>), 1688 (C=O), 1645 см<sup>-1</sup> ( $\delta$  NH<sub>2</sub>). Спектр ПМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 1,02 (3H, т, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,9 Гц); 3,93 (2H, кв, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7,9 Гц); 4,84 (1H, д, 4-Нтиофен, <sup>3</sup>J = 0,8 Гц); 4,96 (1H, д, 5-Нтиофен, <sup>3</sup>J = 0,8 Гц); 7,24...7,92 м. д. [12H, м, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>]. Найдено %: С 67,74; Н 5,18; N 3,48; S 9,45. С<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено %: С 67,97; Н 5,42; N 3,96; S 9,07.

*транс*-2-Амино-5-бензоил-3-изопропилоксикарбонил-4-фенил-4,5-дигидротиофен (IIб). Получают аналогично в пропан-2-оле. Выход по методу А 63%, по методу Б — 57%.  $T_{пл}$  166...168 °С. ИК спектр (KBr): 3274, 3185 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>), 1685 (C=O), 1642 см<sup>-1</sup> ( $\delta$  NH<sub>2</sub>). Спектр ПМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>): 1,02 (3H, д, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 8,2 Гц); 1,08 (3H, д, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 8,2 Гц); 3,95 (1H, м, CH); 4,85 (1H, д, 4-Нтиофен, <sup>3</sup>J = 1,1 Гц); 4,92 (1H, д, 5-Нтиофен, <sup>3</sup>J = 1,1 Гц); 7,22...7,95 м. д. [12H, м, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>]. Найдено %: С 68,32; Н 5,44; N 3,46; S 8,97. С<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено %: С 68,32; Н 5,76; N 3,81; S 8,73.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестопалов А. М., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Родиновская Л. А., Шаранин С. Ю. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20, № 7. — С. 1517.
2. Гевальд К. // ХГС. — 1976. — № 10. — С. 1299.

А. М. Шестопалов, К. Г. Никишин

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913,  
Россия

e-mail: shchem@dol.ru

ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1267

Поступило в редакцию 22.06.98