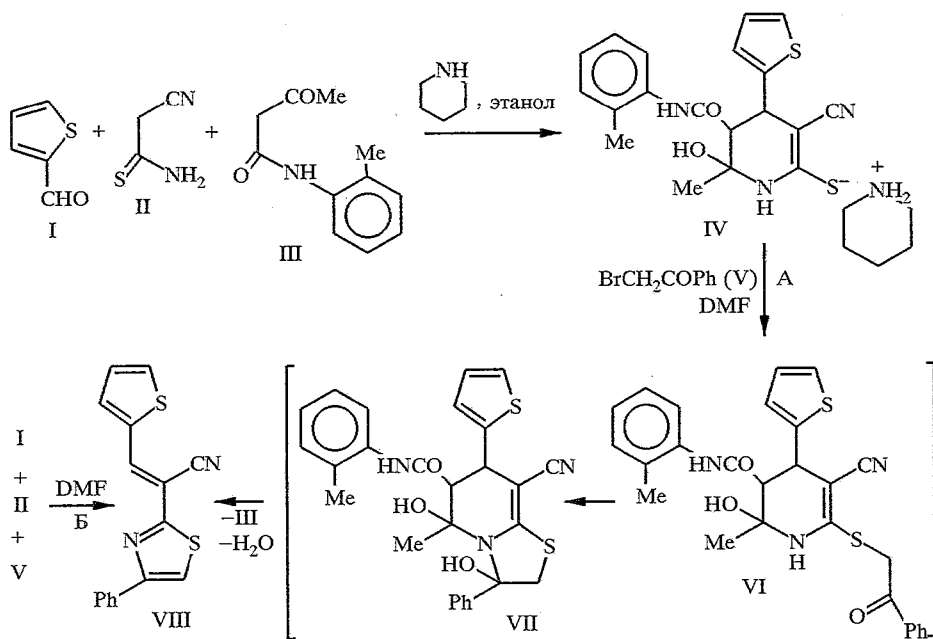


СИНТЕЗ

6-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-5-(2-МЕТИЛФЕНИЛ)КАРБАМОИЛ-4-(2-ТИЕНИЛ)-3-ЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-2-ТИОЛАТ ПИПЕРИДИНИЯ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЕ В 3-(2-ТИЕНИЛ)-2-(4-ФЕНИЛТИАЗОЛ-2-ИЛ)АКРИЛОНИТРИЛ

Описаны 4-арил(тетарил)-5-арилкарбамоил-6-метил-3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолаты N-метилморфолина и изучены некоторые их свойства [1—4]. Тетрагидропиридиновые аналоги указанных соединений не известны.

Конденсацией тиофенового альдегида (I), цианотиоацетамида (II) и N-ацетоацетил-*o*-толуидина (III) в этаноле в присутствии пиперидина (~20 °С) нами впервые получен замещенный тетрагидропиридин-2-тиолат пиперидиния (IV). Его дальнейшее взаимодействие с фенацилбромидом (V) в ДМФА при 20 °С ведет через интермедиаты VI и VII к замещенному тиазолу VIII, полученному также независимо смешением соединений I, II и V в ДМФА.



6-Гидрокси-6-метил-5-(2-метилфенил)карбамоил-4-(2-тиенил)-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолат пиперидиния (IV). Выход 79%. $T_{пл}$ 150...152 °С. ИК спектр: 3165...3300 (2NH, OH), 2190 пл, 2162 (CN), 1670 cm^{-1} (CO). Спектр ПМР ($CDCl_3$ — $DMCO-D_6$, 2:1): 1,65 (6H, м, $3CH_2$); 2,03 (3H, с, 6-Me); 2,31 (3H, с, Me); 2,80 (1H, д, $^3J = 12$ Гц, $C_{(5)H}$); 3,02 (4H, м, CH_2NCH_2); 4,40 (1H, д, $^3J = 12$ Гц, $C_{(4)H}$); 5,64 (1H, с, OH); 6,90...7,30 м и 7,60...7,90 м (7H, C_6H_4 и тиенил); 8,74 (1H, с, NH); 8,84 м. д. (1H, с, CONH). Найдено, %: С 60,88; Н 6,13; N 11,62; S 13,48. $C_{24}H_{30}N_4O_2S_2$. Вычислено, %: С 61,25; Н 6,42; N 11,90; S 13,63.

3-(2-Тиенил)-2-(4-фенилтиазол-2-ил)акрилонитрил (VIII). Выход 81% (А), 79% (Б). $T_{пл}$ 156...158 °С. ИК спектр: 2215 cm^{-1} (CN). Спектр ПМР ($DMCO-D_6$): 7,43 м и 8,01 м (8H, Ph и тиенил); 8,25 (1H, с, тиазолил); 8,60 м. д. (1H, с, $CH=$). Найдено, %: С 64,99; Н 3,29; N 9,60; S 21,65. $C_{16}H_{10}N_2S_2$. Вычислено, %: С 65,28; Н 3,42; N 9,52; S 21,78.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Украины (код ЭК 1170).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // ХГС. — 1997. — № 5. — С. 672.
2. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // ХГС. — 1997. — № 5. — С. 666.
3. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 1088.
4. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Нестеров В. Н., Литвинов В. П. // ХГС. — 1996. — № 9. — С. 1243.

С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов

Луганский государственный педагогический институт им. Т. Г. Шевченко, Луганск 348011, Украина

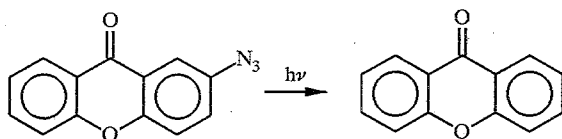
Поступило в редакцию 08.06.98

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: vpl@sasr.ioc.ac.ru

ХГС. — 1998. — № 10. — С. 1425

НЕОБЫЧНЫЙ ПРОДУКТ В ФОТОЛИЗАТЕ 2-АЗИДОКСАНТОНА

В связи с исследованием возможностей использования азидов на основе ксантона в качестве инициаторов радикальной полимеризации и обнаружения при этом эффекта прохождения «темновой полимеризации» [1] нами был изучен фотолиз 2-азидоксантона в метаноле, этаноле и ДМФА. Показано, что кроме предполагаемых продуктов фотолиза, таких, как 2-аминоксантон, 2-нитроксантон, продуктов расширения цикла и захвата растворителя, в фотолизате присутствует незамещенный ксантон:



При этом, если при фотолизе в растворах спиртов его образуется не более 5%, то при фотолизе в растворе ДМФА — до 40%!

Фотолиз 2-азидоксантона проводили в 0,01 М растворах спиртов и ДМФА в кварцевых кюветках, освещая их на протяжении 1,5...2 ч нефилтрованным светом лампы ДРШ-1000. Фотолизат подвергали жидкостной хроматографии с последующей записью УФ спектров всех выходящих продуктов, а также хромато-масс-спектрометрии. Для контроля в аналогичных условиях исследованы растворы возможных продуктов фотолиза 2-азидоксантона. По временам выхода из колонки, УФ и масс-спектрам однозначно доказано наличие в фотолизате незамещенного ксантона, образование которого является абсолютным не очевидным, так как требует гомолитического разрыва связи С—N и пока не имеет объяснения.

В масс-спектре ксантона среди других присутствует интенсивный пик молекулярного иона с m/z 196, интенсивный пик осколочного иона с m/z 196, интенсивный пик осколочного иона с m/z 168, возникающий в результате элиминирования CO, интенсивный пик с m/z 139 и малоинтенсивные пики с m/z 113, 98, 84, 69, 63, 50, 39.