

2-бутена в 20 мл абс. эфира перемешивают при комнатной температуре 4—5 ч. Фильтрованием отделяют кристаллы, растворяют в абс. этаноле, осаждают абс. эфиром и высушивают (табл. 3). В ИК спектрах синтезированных соединений наблюдаются характерные полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1500, 1600, 3040—3070 (C_6H_5), 2600—2800 (солевой эффект).

Электрохимические измерения проводили на электроде из стали марки Ст. 45 в 14% растворе соляной кислоты. Рабочая поверхность—торец цилиндрического стержня площадью 0,28 см^2 . Нерабочую часть изолируют фторопластом. Электрод обрабатывают наждачной шкуркой 0, ацетоном и окисью магния. Ингибитор вводят в раствор соляной кислоты в количестве 0,5%. Катодные и анодные поляризационные кривые снимают при 20° на потенциостате П-5848 в потенциодинамическом режиме (60 мВ/мин) без перемешивания, в трехэлектродной стеклянной ячейке. Электрод сравнения—хлорсеребряный ЭВЛ—ИМ1, вспомогательный—платиновый.

Таблица 3

2-Хлор-4-феноксип-2-бутениламмонийбромиды

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	Br	N	Br
I	95,7	гигр.	2,55	14,89	2,63	15,04
II	92,5	гигр.	3,28	19,25	3,41	19,49
III	93,1	122	13,79	19,74	13,95	19,92
IV	88,3	85	2,95	17,15	3,04	17,37
V	90,4	гигр.	3,48	20,36	3,60	20,59
VI	91,3	115	4,13	24,18	4,26	24,35

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Бабаханян, Г. А. Худавердян, В. О. Бабалян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 36, 131 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 725—727 (1985 г.)

УДК 547.816 : 818.1+736

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАЗИДОВ 2-АМИНО-5,5-ДИМЕТИЛ-4,5-ДИГИДРО-7Н-ТИЕНО/2,3-с/ПИРАН-(ТИОПИРАН)-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. Ш. ОГАНИСЯН, Г. О. ГРИГОРЯН, Г. М. АВETИСЯН и А. С. НОРАВЯН

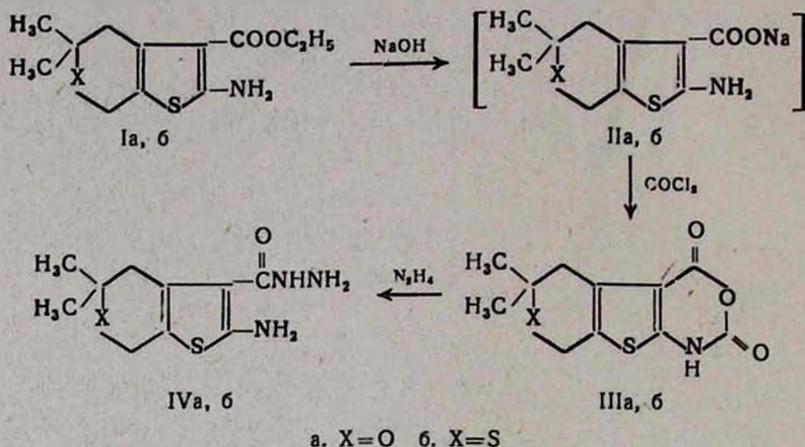
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1985

Известно, что 2-амино-3-карбэтокситиофены в обычных условиях не вступают в реакции аминолиза или гидразинолиза [1]. С целью

синтеза гидразидов 2-аминотиофен-3-карбоновых кислот, конденсированных с шестичленными гетероциклами, нами был разработан способ их получения из тиенооксазинов.

Исходными для синтеза послужили 2-амино-3-карбэтокси-5,5-диметил-4,5-дигидро-7Н тиено/2,3-с/пирани и -тиопирани (Ia, б), которые предварительно были подвергнуты гидролизу в соответствующие соли кислот IIa, б. Последние без выделения из реакционной смеси, взаимодействуя с толуольным раствором фосгена, образуют тиено/2,3-d/оксазины-/3,1/ IIIa, б. Обработка соединений IIIa, б гидразингидратом приводит к образованию целевых гидразидов карбоновых кислот IVa, б.



Таким образом, разработанный нами метод открывает новые возможности для синтеза гидразидов 2-аминотиофен-3-карбоновых кислот, конденсированных с шестичленными гетероциклами, содержащими серу и кислород, которые могут служить, в свою очередь, удобными исходными для получения новых производных в этих рядах.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-20 с призмами NaCl. Спектры ПМР (в δ-шкале) измерены на приборе «Varian T-60» с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температуре напуска на 20—30° ниже температуры плавления образцов. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках силуфол УФ-254, проявляемых парами йода.

2,4-Диоксо-6,6-диметил-5,6дигидро-8-Н-пирано/4',3' : 4,5/тиено/2,3-d/оксазин-/3,1/ (IIIa). Смесь 5,1 г (0,02 моля) Ia и 2,24 г (0,04 моля) едкого кали в 60 мл 80% этанола кипятят 2 ч. После отгонки растворителя остаток растворяют в 150 мл воды, в течение 15 мин прикапывают 25 г 12,5% толуольного раствора фосгена. Перемешивание продолжают 3 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 3,1 г

(61%) соединения IIIa с т. пл. 222—223° (этанол), R_f 0,52 (метанол-этил-ацетат, 1 : 1). Найдено %: С 52,30; Н 4,36; N 5,70; S 11,97. $C_{11}H_{11}NO_4S$. Вычислено %: С 52,16; Н 4,37; N 5,53; S 12,66. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (аром. кольцо тиофена), 1750 (NHCO), 1770 (COO), 3120 (NH). Спектр ПМР (в пиридине- d_5), м. д.: 12,06, с (Н, NH), 4,43, т (2Н, 8- CH_2), 2,66, т (2Н, 5- CH_2), 1,07, с [6Н, 6-(CH_3) $_2$]. Масс-спектр, m/e : 253 (M^+) (23), 209(49), 151(100), 125(27), 91(32).

2,4-Диоксо-6,6-диметил-5,6-дигидро-8Н-тиопирано[4',3':4,5/тиено-1,2,3-*d*/оксазин-;3,1] (IIIb). Аналогично из 5,42 г (0,02 моля) Iб получают 2,9 г соединения IIIб с т. пл. 214—216° (этанол), R_f 0,53 (пиридин-бутанол, 1 : 4). Найдено %: С 49,60; Н 4,44; N 4,94; S 23,67. $C_{11}H_{11}NO_3S_2$. Вычислено %: С 49,05; Н 4,11; N 5,20; S 23,81. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (аром. кольцо тиофена), 1745 (NHCO), 1770 (COO), 3120 (NH). Спектр ПМР (в ДМСО- d_6), м. д.: 7,76, т. (2Н, 8- CH_2), 2,86, т (2Н, 5- CH_2), 1,33 с [6Н, 6-(CH_3) $_2$].

Гидразид 2-амино-5,5-диметил-4,5-дигидро-7Н-тиено[2,3-*c*]пиран-3-карбоновой кислоты (IVa). Смесь 5,06 г (0,02 моля) IIIa и 20 мл 50% гидразингидрата при комнатной температуре перемешивают 5 ч. Реакционную смесь отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, получают 3,0 г (63%) IVa с т. пл. 231—233° (этанол), R_f 0,51 (пиридин-бутанол, 1 : 4). Найдено %: С 50,30; Н 6,17; N 17,17; S 12,65. $C_{10}H_{15}N_3O_2S$. Вычислено %: С 50,25; Н 6,07; N 17,27; S 12,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1560 (аром. кольцо тиофена), 1690 (C=O); 3130—3350 (NH, NHNH $_2$). Спектр ПМР (в ДМСО- d_6), м. д.: 5,60—6,20, м (5Н, NHNH $_2$, NH $_2$), 4,43, т (2Н, 7- CH_2), 2,83, т (2Н, 4- CH_2), 1,16, с [6Н, 5-(CH_3) $_2$].

Гидразид 2-амино-5,5-диметил-4,5-дигидро-7Н-тиено[2,3-*c*]пиран-3-карбоновой кислоты (IVб). Из смеси 5,38 г (0,02 моля) IIIб и 20 мл 50% гидразингидрата по вышеописанному методу получают 2,71 г (53%) IV б, с т. пл. 173—175° (этанол), R_f 0,51 (хлороформ-метанол, 5 : 1). Найдено %: С 46,80; Н 5,54; N 16,30; S 24,62. $C_{10}H_{15}N_3OS_2$. Вычислено %: С 46,66; Н 5,87; N 16,32; S 24,91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1570 (аром. кольцо тиофена), 1690 (C=O), 3120—350 (NH $_2$, NHNH $_2$). Спектр ПМР (в ДМСО- d_6), м. д.: 5,20—5,85, м (5Н, NHNH $_2$, NH $_2$), 3,66, т (2Н, 7- CH_2), 3,0, т (2Н, 4- CH_2), 1,30, с [6Н 5-(CH_3) $_2$]. Масс-спектр, m/e : 257 (M^+) (58), 225(47), 199(100), 166(55), 125(63).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Гевальд, ХГС, 1976, 1299.
2. А. С. Норовян, А. П. Мкртчян, И. А. Джагацпаян, И. М. Назарян, Н. Е. Акопян, С. А. Вартамян, Хам.-фарм. ж., 11, 20 (1977).