

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.589+547.78

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ
КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

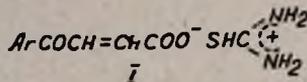
VI. СОЛИ *транс*- β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ
И ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1985

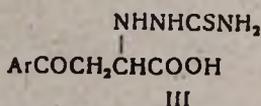
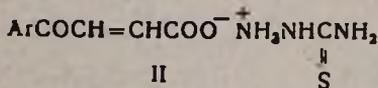
Соли тиомочевины с органическими кислотами не описаны в литературе. Известны лишь псевдотиурониевые соли органических кислот, которые получают взаимодействием бензил- и 4-хлорбензилпсевдотиуронийхлорида с карбоновыми кислотами и применяют для идентификации карбоновых кислот [1].

В ходе исследования реакции тиомочевины с *транс*- β -ароилакриловыми кислотами нами установлено, что при комнатной температуре, согласно данным ИК и УФ спектроскопии, образуются соли I.



Согласно данным биологических испытаний, некоторые соли β -ароилакриловых кислот обладают фунгицидной, бактерицидной и гипотензивной активностью [2]. Поскольку соли β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной имеют весьма ограниченную растворимость в воде и технических маслах, была сделана попытка получения солей с тиосемикарбазидом, т. к. наличие дополнительной аминогруппы могло бы увеличить растворимость.

Найдено, что при комнатной температуре β -ароилакриловые кислоты образуют с тиосемикарбазидом соли II. При кипячении в спирте получены аддукты по двойной связи III. Образование аддуктов в этих условиях характерно также для гидразина и семикарбазида [3].



Образование солей тиомочевины и тиосемикарбазида с *транс*- β -ароилакриловыми кислотами объяснимо, поскольку они являются сильными кислотами ($\text{pH} \approx 1-2$).

Экспериментальная часть

ИК спектры получили на приборе UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводили в системе бензол—ацетон 1 : 5 на силуфол, проявитель—пары йода.

Соли β-ароилакриловых кислот с тиомочевинной (I). К раствору 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты в 10—15 мл ацетона прилили раствор 0,72 г (0,01 моля) тиомочевинны в 5 мл ацетона. Смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре (18—20°). Затем осадок отфильтровали, промыли 5 мл холодного ацетона, высушили. ИК спектры, $см^{-1}$: 1615, 1580, 1410 (CH=CH аром. и COO⁻), 980 (CH=CH-*транс*), 1675 (C=O сопряж.), 3060 (CH аром.), 2400—2800 ($-N^+ \leftarrow$), 3180, 3380, (NH₂), 1125, 1280, (C=S). УФ спектры, λ_{max} (CH₂OH), *нм*: 204—205, 242,5 (табл. 1).

Таблица 1

Соли I, II

| Ar | R | Выход, % | Т. пл., °C (ацетон) | Вычислено, % | | | Найдено, % | | |
|--|---|----------|------------------------|--------------|-----|------|------------|-----|------|
| | | | | C | H | N | C | H | N |
| C ₆ H ₅ | $\begin{array}{c} \text{NHCNH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$ | 78 | до 300 не плавится | 52,4 | 4,8 | 11,1 | 52,7 | 5,2 | 11,5 |
| <i>л</i> -CH ₂ OC ₆ H ₄ | $\begin{array}{c} \text{NHCNH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$ | 65 | 212 | 51,1 | 5,0 | 9,9 | 50,9 | 4,9 | 10,2 |
| C ₁₀ H ₁₁ | $\begin{array}{c} \text{NHCNH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$ | 85 | до 300 не плавится | 58,8 | 5,9 | 9,2 | 59,0 | 6,2 | 8,8 |
| <i>л</i> -ClC ₆ H ₄ | $\begin{array}{c} \text{NHCNH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$ | 70 | до 300 не плавится | 46,1 | 3,9 | 9,8 | 46,6 | 4,2 | 10,1 |
| <i>л</i> -ClC ₆ H ₄ | $\begin{array}{c} \text{NHNHCNH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$ | 54 | 270 | 43,8 | 4,0 | 13,9 | 43,5 | 3,8 | 14,0 |
| <i>л</i> -BrC ₆ H ₄ | $\begin{array}{c} \text{NHNHCNH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$ | 69 | 200 | 38,2 | 3,5 | 12,1 | 38,6 | 3,7 | 12,2 |

Соли β-ароилакриловых кислот с тиосемикарбазидом (II). Получили аналогичным способом. ИК спектры, $см^{-1}$: 1680 (C=O сопряж.), 1585 (CH=CH аром., COO⁻), 985 (CH=CH-*транс*), 1275 (C=S), 2400—2800 ($-N^+ \leftarrow$), 3300 (NH₂) (табл. 1).

β-Ароил-α-(β-N-тиосемикарбазидо)пропионовые кислоты III. Смесь 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты и 0,91 г (0,01 моля) тиосемикарбазиды кипятили в 5 мл спирта 6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 5 мл спирта и горячей водой, высушили. ИК спектры, $см^{-1}$:

Таблица 2

| Пропионовые кислоты III | | | | |
|---|----------|---------------------------|--------------|------------|
| Ar | Выход, % | Т. пл., °C (гор. вода) | Вычислено, % | Найдено, % |
| | | | N | N |
| C ₆ H ₅ | 82 | 135-136 | 15,7 | 16,1 |
| <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | 64 | 154-155 | 14,7 | 14,2 |
| <i>n</i> -BrC ₆ H ₄ | 51 | 142-143 | 12,1 | 12,2 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Schroeder D. C. — Chem. Rev., 1955, vol. 55; p. 181.
2. Хачикян Р. Дж., Григорян Г. В., Азбалакян С. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 373.
3. Bougault T., Chabrier P. — Compt. rend., 1949, vol. 228, p. 1952.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 454—456 (1986 г.)

УДК 547.556.9+547.772.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИДИНА ЧЕРЕЗ 3+2 ЦИКЛИЗАЦИЮ

А. Ц. КАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, А. Н. ГЕБЛЕЦЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,
С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 II 1986

В ряде работ по алкилированию *N*-бензилальд- и кетиминов стиролом в присутствии каталитических количеств сильноосновных агентов было показано, что имеют место 3+2 циклоалкилирование, α -С-алкилирование и имин-иминная изомеризация [1—3]. Поскольку фенилгидразоны являются своеобразными азотистыми аналогами *N*-бензилиминов, нами было сделано предположение, что они могут вступать в реакции 3+2 анионного циклоприсоединения с образованием производных пиразолидина.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия фенилгидразона изомаляного альдегида (I) со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия.

Показано, что взаимодействие I со стиролом в бензоле при нагревании в течение 4 ч приводит к образованию 3-изопропил-1,4-дифенилпиразолидина (II) и *N*-фенил-*N*-(β -фенилэтил)гидразона изомаляного альдегида (III) с выходами 7 и 4%, соответственно.