Синтез производных 2-(5-арилиден-4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-*N*-фенилэтантиоамида из малондитиоамидов

Обыденнов К.Л.,* Головко Н.А., Моржерин Ю.Ю.

ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина", ул. Мира 19, Екатеринбург; тел:8-(343)375 48-18; E-mail: k.l.obydennov@ustu.ru

В данной работе были синтезированы производные 2-(5-арилиден-4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-*N*-фенилэтантиоамида из *N*,*N*`-дизамещенных малондитиоамидов в две стадии: последовательное проведение реакции Ганча и конденсации Кневенагеля.

Введение

В связи с развитием молекулярной электроники в последнее время все большее внимание уделяется синтезу И исследованию свойств D-π-A хромофоров. ^{1,2,3,4} В качестве π-сопряженной системы в подобных соединениях могут гетероциклы.^{5,6,7,8,9} выступать И В этом Производные тиазола аспекте интересны тем, что могут быть представлены двумя региоизомерами из-за несимметричности самого тиазольного цикла.¹¹

Известно, что тиоацетомиды являются удобными синтетическими блоками для получения различных гетероциклов, в том числе и тиазолов, содержащие двойные экзоциклические связи. 12,13 Не смотря на это реакция между хлоруксусным эфиром и дитиомалонамидами изучена недостаточно. 14

N.N `-Так реакция между диарилмалондитиоамидами 1a,b хлоруксусным эфиром протекает С образованием продукта гетероциклизации только по одной тиоамидной группе - (Z)-2-(4-оксо-3-фенилтиазолидин-2-илиден)-Nфенилэтантиоамида (см. 1). Схема Дальнейшая конденсация полученного 4-**1**a С оксотиазолидина альдегидами приводит к образованию 2-(5-бензилиден-4оксо-3-фенилтиазолидин-2-илиден)-Nфенилэтантиоамидам 2а, в с выходами 80% и 85% соответсвенно.

В спектрах ЯМР ¹Н тиазолидинонов **2а,b** мы наблюдали уширенный сигнал группы в 10.66 и 10.90 м.д., уширенные сигналы атома водорода при двойной экзоциклической связи в 5.97 и 5.95 м.д., а также сигналы СН₂ группы в области 5,97 и 5,96 м.д. соответственно. Тиазол 2а вступает конденсацию Кневенагеля бензальдегидами 3a,b С образованием тиазолидин-4-он-2,5-илиденов 4a,b С выходом 80 и 85% соответственно.

Схема 1

Результаты и обсуждение

Ar
1
 N 1 S 1 HN 2 Ar 1 Cl OEt 1 OEt 1 OEt 1 Ar 1 H 1 OEt 1 Ar 1 H 1 OEt 1 Ar 1 Ph 1 Ar 2 S 1 Ar 1 Ar 2 S 1 Ph 1 Ar 2 CHO 1 3a,b EtOH, пиперидин 1 Ar 1 Ph

3,4: $Ar^2 = Ph(a)$, $Ar^2 = 4-NO_2Ph(b)$

В УФ-спектрах тиазолов **4а,b** в отличие от **2а** мы наблюдали два максимума поглощения: в области 300 и 330нм (со слабой интенсивностью) и 390 и 410 нм с высокой интенсивностью.

Таблица 1. Данные УФ-спектров тиазолов **2a**, **4a**, **4b**

Соедине	Растворитель, λ (нм) (ε [.] 10 ⁻³			
ние	(см ^{2.} моль ^{-1.} л ⁻¹))			
2a	CH₃CN, 340 (24,92);			
4a	CH₃CN,	305	(14,69);	394
	(36,39)			
4b	CH₃CN,	334	(17,66);	403
	(32,73)			

Таким образом, в данной работе нами N,N`было показано, что исходя из диарилмалондитиоамидов путем последовательного проведения реакции Ганча и Кневенагеля можно получать производные производных 2-(5-арилиден-4оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-Nфенилэтантиоамида. Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР 1 Н, ЯМР 13 С, а также УФ спектроскопии.

Библиографический список

 Varanasi, P.R., Jen, A. K.-Y. Chandrasekhar, J. Namboothiri, I. N. N., Rathna, A. *Journal* of the American Chemical Society. 1996. 118. 12443-12448.

- Ellinger, S., Graham, K. R., Shi, P., Farley, R. T., Steckler, T. T., Brookins, R. N., Taranekar, P., Mei, J., Padilha, L. A., Ensley, T. R., Hu, H., Webster, S., Hagan, D. J., Stryland, E. W. V., Schanze, K. S. Reynolds, J. R. Chemistry of Materials. 2011. 23. 3805–3817.
- 3. Andersson, A., Diederich, F., Nielsen, M. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2009**. 7. 3474–3480.
- 4. Kivala, M., Diederich, F. *Accounts of Chemical Research*. **2009**, 42, 235–248.
- 5. Mahuteau-Betzer, F., Piguel, S. *Tetrahed-ron Letters*. **2013**. 54. 3188–3193.
- Facchetti, A., Abbotto, A., Beverina, L., van der Boom, M.E., Dutta, P., Evmenenko, G., Marks, T.J., Pagani, G.A. *Chemistry of Materials*. 2002, 14, 4996-5005.
- 7. Insuasty, A., Ortiz, A., Tigreros, A., Solarte, E., Insuasty, B., Martín, N. *Dyes and Pigments*. **2011**. 88. 385-390.
- Baranac-Stojanovi, M. Kleinpeter, E. Journal of Organic Chemistry. 2011. 76. 3861– 3871.
- Baranac-Stojanovi, M., Klaumünzer, U., Markovi, R., Kleinpeter, E. *Tetrahedron*.
 2010. 66. 8958-8967.
- Braulio Insuasty, Alberto Insuasty, Alexis
 Tigreros, Jairo Quiroga, Rodrigo Abonia,
 Manuel Nogueras, Justo Cobo, Marcos
 Derita, and Susana Zacchino. J. Heterocyclic
 Chem., 48, 347 (2011).
- 11. Galan, E., Andreu, R., Garín, J., Mosteo, L., Orduna, J., Villacampa, B., Diosdado, B.E. *Tetrahedron.* **2012**. 68, 6427-6437.
- 12. Danilkina, N. A., Mikhailov, L. E.; Ivin, B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, 42, 783-814.
- Britsun, V. N., Esipenko, A. N., Lozinskii, M.
 Chem. Heterocycl. Compd. 2008, 44, 1429-1459.
- 14. Dyachenko, V. D., Chernega, A. N., Dyachenko, S. V. *Zhurnal Obshchei Khimii*. **2012**, 82. 4. 634–638.