

К. Л. Обыденнов, Н. А. Головки,
Ю. Ю. Моржерин

Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: k.l.obydennov@ustu.ru

Синтез производных 2-(5-арилиден-4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-N-фенилэтантитоамида из малондититоамидов

В данной работе были синтезированы производные 2-(5-арилиден-4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-N-фенилэтантитоамида из N,N'-дизамещенных малондититоамидов в две стадии: последовательное проведение реакции Ганча и конденсации Кневенагеля. Нами было показано, что исходя из N,N'-диарилмалондититоамидов путем последовательного проведения реакции Ганча и Кневенагеля можно получать производные 2-(5-арилиден-4-оксо-3-арилтиазолидин-2-илиден)-N-фенилэтантитоамида. Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , а также УФ-спектроскопии.

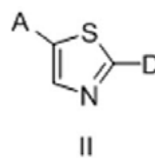
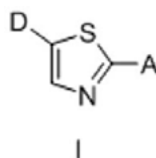
© Обыденнов К. Л., Головки Н. А., Моржерин Ю. Ю., 2014

Введение

В связи с развитием молекулярной электроники в последнее время все большее внимание уделяется синтезу и исследованию свойств D-π-A хромофоров [1–4]. В качестве π-сопряженной системы в подобных соединениях могут выступать и гетероциклы [5–10]. Производные тиазола в этом 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]. Несмотря на это, реакция между хлоруксусным эфиром и дитиоацетонамидами изучена недостаточно [14].



Результаты и обсуждение

Так реакция между N,N' -диарилмалондитиоамидами **1a,b** и хлоруксусным эфиром протекает с образованием продукта гетероциклизации только по одной тиоамидной группе – (Z)-2-(4-оксо-3-фенилтиазолидин-2-илиден)-N-фенилэтан-тиоамида (схема 1). Дальнейшая конденсация полученного 4-оксотиазолидина **1a** с альдегидами приводит к образованию 2-(5-бензилиден-4-оксо-3-фенилтиазолидин-2-илиден)-N-фенилэтан-тиоамидам **2a,b** с выходами 80 % и 85 %, соответственно.

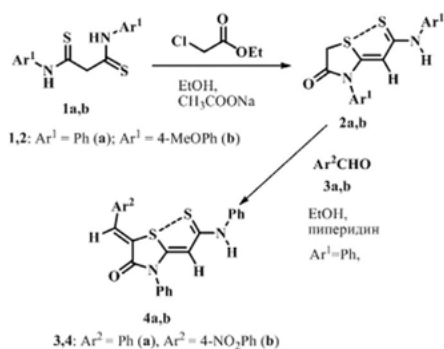


Схема 1

В спектрах ЯМР ¹H тиазолидинонов **2a,b** мы наблюдали уширенный сигнал NH 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 CH₂ группы в области 5,97 и

5,96 м. д., соответственно. Тиазол **2a** вступает в конденсацию Кневенагеля с бензальдегидами **3a,b** с образованием тиазолидин-4-он-2,5-илиденов **4a,b** с выходом 80 и 85 %, соответственно.

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

Таблица 1

Данные УФ-спектров тиазолов **2a**, **4a**, **4b**

Соед.	Растворитель, λ (нм) (ε·10 ⁻³ (см ² ·моль ⁻¹ ·л ⁻¹))
2a	CH ₃ CN, 340 (24,92);
4a	CH ₃ CN, 305 (14,69); 394 (36,39)
4b	CH ₃ CN, 334 (17,66); 403 (32,73)

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

1. Varanasi P. R., Jen A. K.-Y. Chandrasekhar J. Namboothiri, I. N. N., Rathna, A. *J. Amer. Chem. Soci.*, 1996, 118, 12443.
2. 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. *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3805.
3. Andersson A., Diederich F., Nielsen M. *Organic & Biomol. Chem.*, 2009, 7, 3474.
4. Kivala M., Diederich F. *Accounts Chem. Res.*, 2009, 42, 235.

5. Mahuteau-Betzer F., Piguel S. *Tetrahedron Lett.*, 2013, 54, 3188.
6. Facchetti A., Abboto A., Beverina L., van der Boom M. E., Dutta P., Evmenenko G., Marks T. J., Pagani G. A. *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4996.
7. Insuasty A., Ortiz A., Tigreros A., Solarte E., Insuasty B., Martín N. *Dyes Pigments*, 2011, 88, 385.
8. Baranac-Stojanovi M., Kleinpeter E. *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 3861.
9. Baranac-Stojanovi M., Klaumünzer U., Markovi R., Kleinpeter E. *Tetrahedron*, 2010, 66, 8958.
10. Insuasty B., Insuasty A., Tigreros A., Quiroga J., Abonia R., Nogueras M., Cobo J., Derita M., Zacchino S. J. *Heterocyclic Chem.*, 2011, 48, 347.
11. Galan E., Andreu R., Garín J., Mosteo L., Orduna J., Villacampa B., Diosdado B.E. *Tetrahedron*, 2012, 68, 6427.
12. Danilkina N. A., Mikhailov L. E., Ivin B. A. *Russ. J. Org. Chem.*, 2006, 42, 783.
13. Britsun V. N., Esipenko A. N., Lozinskii M. O. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2008, 44, 1429.
14. Dyachenko V. D., Chernega A. N., Dyachenko S. V. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, 82, 720.



K. L. Obydenov, N. A. Golovko, Yu. Yu. Morzherin

*Ural Federal University,
19, Mira street, 620002, Ekaterinburg,
E-mail: k.l.obydenov@ustu.ru*

Synthesis of 2-(5-arylidene-4-oxo-3-arylthiazolidine-2)- N-phenylethanthiamides derivatives from malondithioamides

It is shown that thioacetamide are comfortable synthetic blocks for various heterocycles, including thiazole containing a double exocyclic bonds. This work describes the synthesis of (Z)-2-((Z)-5-arylidene-4-oxo-3-arylthiazolidin-2-ylidene)-N-arylethanthioamide 4 obtained from the Knoevenagel condensation of (Z)-2-(4-oxo-3-arylthiazolidin-2-ylidene)-N-arylethanthioamide 2. The starting material 2 was synthesized by a Hantzsch reaction of N,N'-diarylmalondithioamides 1 and ethyl 2-chloroacetate. The structures of the obtained products were established by NMR and the structural features are discussed. Several 4-oxothiazolidin-2-ylidenes were studied by UV-visible spectroscopy technique.