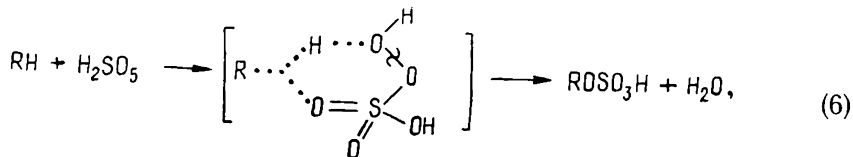


через циклическое переходное состояние (ЦПС):



в котором мостиковым лигандом служит ОН-группа, а образующаяся связь $R \cdots O$ вносит небольшой вклад в стабилизацию ЦПС. При этом первым продуктом должен быть алкилсульфат.

1. Рудаков Е. С. Первая стадия окисления насыщенных углеводородов металлокомплексами и окислителями в растворах.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1980, вып. 3, с. 161—171.
2. Рудаков Е. С., Луцык А. И. Окислительная активация насыщенных углеводородов в сернокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей.— Нефтехимия, 1980, 20, № 2, с. 163—179.
3. Рудаков Е. С., Волкова Л. К. Селективность и механизм взаимодействия алканов с окислительными системами $(NH_4)_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8 - Ag^+$ в водных растворах.— Докл. АН СССР, 1982, 263, № 3, с. 647—649.
4. Кинетика окисления алканов в водных растворах $H_2O_2 - Fe^{II} - Fe^{III}$ /Е. С. Рудаков, Л. К. Волкова, В. П. Третьяков, В. В. Замашиков.— Кинетика и катализ, 1982, 23, № 1, с. 26—33.
5. Frommer U., Ulrich V. Hydroxylation of aliphatic compound by liver microsomes. III. Model hydroxylation reactions.— Z. Naturforsch., 1971, 268, N 4, p. 322—327.
6. Olah G. A., Yoneda N., Parker D. C. Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 4. $HSO_3F - SbF_5$, FSO_3H , H_2SO_4 and HF induced electrophilic oxygenation of alkanes with hydrogen peroxide.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 2, p. 483—488.
7. Селективность растворения углеводородов в системе вода—серная кислота/Е. С. Рудаков, А. И. Луцык, Н. А. Тищенко и др.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 6, с. 46—48.
8. Саука Я. Я., Блум А. Я. Образование озона в системе пероксидисульфат калия—серная кислота.— Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1966, № 6, с. 611—614.
9. Рудаков Е. С. Кинетический изотопный эффект, мостиковый лиганд и механизмы окисления алканов в растворах.— Докл. АН СССР, 1982, 263, № 4, с. 942—945.

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР, Донецк

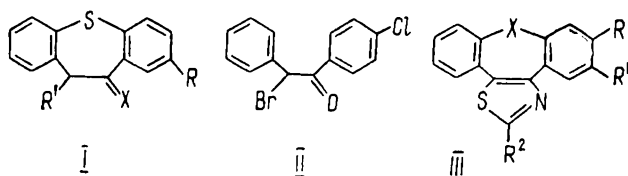
Поступила 27.10.82

УДК 547.789+547.891.1

СИНТЕЗ ТИАЗОЛОВ ПО ГАНЧУ ИЗ 11-БРОМ-10,11-ДИГИДРОДИБЕНЗ[*b, f*]ТИЕПИН-10-ОНОВ

В. А. Ковтуненко, В. В. Ищенко, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев

Гетероциклическая система 10,11-дигидродибенз[*b, f*]тиепина (Ia) лежит в основе обширной группы психотропных препаратов, среди которых наиболее известен нейтролептик «октоклотепин» [1]. Относительно малоизученными производными данной системы являются галогенкетоны (Iб и в). С целью синтеза биологически активных соединений нами исследовано поведение α -галогенкетонов Iб, в в условиях реакции Ганча. В качестве модельного соединения для отработки экспериментальных условий реакции использовали α -бром-(4'-хлорфенил)бензилкетон (II):



Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	R_f	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	ИК-спектры, ν см ⁻¹		Электронные спектры $\lambda_{макс}$ (lg E)
							Тиазол I	Тиазол II	
IIIa	67	101—102	0,37	Cl 12,31 N 5,09 S 11,21	$C_{16}H_{12}ClNS$	Cl 12,40 N 4,90 S 11,22	1600 (с)	1500 (с)	210 (4,3), 238 (4,2), 285 (3,9)
IIIб	52	119,5	0,68	Cl 10,23 S 9,18	$C_{21}H_{14}ClNS$	Cl 10,19 S 9,22	1590 (с)	1490 (сп)	209 (4,4), 250 (4,2), 325 (4,0)
IIIв	74	188—189	0,81	Cl 12,41 N 9,72	$C_{16}H_{11}ClN_2S$	Cl 12,36 N 9,77	1620 (с)	1525 (с)	212 (4,3), 242 (4,2), 320 (3,8)
IIIг	48	239—241	0,77	N 9,72 S 22,90	$C_{16}H_{10}N_2S_2$	N 9,92 S 22,71	1630 (сп)	1530 (с)	211 (4,3), 243 (4,4), 278 (3,8)*, 332 (3,6)
IIIд	54	300—302	0,82	Cl 10,95 N 8,93 S 20,21	$C_{15}H_9ClN_2S_2$	Cl 11,18 N 8,84 S 20,24	1637 (с)	1530 (с)	212 (4,3)*, 221 (4,4), 245 (4,3), 282 (3,8), 341 (3,1)*

* Перегиб.

I: а — $X=H_2$, $R=R^1=H$; б — $X=O$, $R=H$, $R^1=Br$; в — $X=O$, $R=Cl$, $R^1=Br$. III: а — X — нет связи, $R=Cl$, $R^1=H$, $R^2=Me$; б — X — нет связи, $R=Cl$, $R^1=H$, $R^2=Ph$; в — X — нет связи, $R=Cl$, $R^1=H$, $R^2=NH_2$; г — $X=S$, $R=R^1=H$, $R^2=NH_2$; д — $X=S$, $R=H$, $R^1=Cl$, $R^2=NH_2$.

По предлагаемой ниже методике α -галогенкетон II давал с соответствующими тиоамидами тиазолы IIIа—в. В то же время, α -галогенкетоны Iб, в реагировали лишь с тиомочевинной, образуя конденсированные аминотиазолы IIIг, д (см. таблицу).

Попытки ввести в конденсацию с Iб, в тиоацетамид и тиобензамид, варьируя экспериментальные условия, оказались безуспешными. Доказательством того, что при реакции образовались именно тиазолы, служат данные ИК-спектров синтезированных нами веществ. Характеристичные колебания тиазольного кольца проявляются в двух областях (1634—1570 и 1538—1493 cm^{-1}), которые называют соответственно: полосы поглощения «тиазол I» и «тиазол II» [2]. В согласии с литературными данными по частотам и по интенсивностям у соединений III а—в имеются соответствующие полосы поглощения (см. таблицу). В случае же препаратов III г, д указанные выше полосы наблюдаются при несколько больших частотах и, кроме того, в их ИК-спектрах можно достоверно идентифицировать деформационные колебания N—N связей при 1660 cm^{-1} . В полном соответствии с приписываемой структурой у соединений III в, д валентные колебания N—N связей аминогруппы наблюдаются при 3450 cm^{-1} .

Интересную информацию о тонкой структуре соединений III а—д предоставляют их УФ-спектры. Так, спектры препаратов III а—в значительно проще, чем спектры III г, д. Они содержат три полосы, причем средняя (вблизи 240 нм) относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в тиазольном кольце и наблюдается у родоначального соединения [3]. Если у тиазолов III а и в—д при добавлении кислоты наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения, то спектр III б при этом не изменяется, что указывает на отсутствие основных свойств у последнего. Приведены исправленные значения температур плавления. Температуры плавления определены на нагревательном столике «Воëтинс» (ГДР).

Индивидуальность синтезированных веществ контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках с закрепленным гипсом силикагелем UV-254 «Лакхема» (ЧССР). Для соединений III а, б элюат — смесь хлороформа и петролейного эфира (1:1), а для препаратов III в—д — смесь спирта с гексаном (95:5). ИК-спектры образцов сняты в таблетках с KBr на приборе «Specord IR-72» (ГДР). Частоты приведены в cm^{-1} . Для описания интенсивностей пиков приняты следующие сокращения: сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная. УФ-спектры образцов зарегистрированы для 5×10^{-5} M растворов в метаноле на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР). Значения максимумов поглощения λ_{max} приведены в нм.

α -Бром-4-хлорфенил бензилкетон (II). К раствору (4^l-хлорфенил)бензилкетона в хлороформе при нагревании и освещении фотолампой прибавляли по каплям эквимолекулярное количество брома. В качестве инициатора галогенирования применяли динитрил 2,2'-бис-азодиизомаасляной кислоты. После прикапывания рассчитанного количества брома реакционную смесь кипятили 30 мин, после охлаждения промывали раствором бисульфата натрия и водой. Хлороформ удаляли при пониженном давлении, остаток кристаллизовали из гексана. Выход 78%; т. пл. 67—68,5° [4].

11-Бром-10, 11-дигидродибенз[b, f]тиепин-10-он (Iб). Получен с 90%-ным выходом по методике, используемой для соединения II. Т. пл. 109—110° (из гептана) [5].

11-Бром-8-хлор-10, 11-дигидродибенз[b, f]тиепин-10-он (Iв). Получен аналогично соединению II с 84%-ным выходом. Т. пл. 167—168° (из пропанола-2) [6].

Общая методика синтеза тиазолов (III а—д). Смесь эквимолекулярных количеств α -бромкетона и соответствующего тиоамида (по 0,001 моля) кипятили с обратным холодильником в 50 мл абсолютного спирта не менее 10 ч. Конец реакции определяли с помощью ТСХ. Спирт удаляли при пониженном давлении, а остаток после прибавления 2N щелочи экстрагировали хлороформом. Органический слой промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя кристаллизовали соединение IIIа из водного пропанола-2, IIIв — из ацетонитрила, IIIб — из петролейного эфира, III д, г — из нитрометана.

1. *Protiva M.* Chemistry of dibenzo [b, f] thiepins and related systems as a basis of synthesis of potent psychotropic agents.—Lectures Heterocycl. Chem., 1978, 4, p. 1—15.
2. *Bassignana P., Cogrossi C., Gandino M.* Infrared Spectra of some compounds with thiazole and oxazole rings. The C:N bond.—Spectrochim. Acta, 1963, 19, N 11, p. 1885—1897.
3. *Metzger J.* Zur theorie physikalischer und chemischer eigenschften des triazols.—Z. Chem., 1969, 9, N 3, S. 99—104.
4. *Jenkins S. S.* The Grignard reaction in the synthesis of cetones. 4. A new method of preparing isomeric asymmetrical benzoinis.—J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, N 3, p. 682—684.
5. *Neurotrope und psychotrope substanzen.* 17. 10-(4-methylpiperazino)-10, 11-dihydrodibenzo[b, f]thiepin und einige analoga / J. O. Jilek, E. Svatek, J. Metysova.—Collect., 1967, 32, N 9, p. 3186—3212.
6. *Sindelar K., Holubek J., Protiva M.* Noncataleptic neuroleptics: New approaches to the synthesis of 2-chloro-10-(4-methylpiperazino) anil -10-[4-(2-hydroxyethyl)piperazino]-10, 11-dihydrodibenzo[b, f]thiepin.—Ibid., 1977, 42, N 12, p. 3605—3627.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 04.01.83

УДК 547.944/945.832.1

ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЗОКСИВАЗИЦИНОНА

С. В. Андрианова, К. Дильманова, Т. В. Ковтун, А. В. Стеценко

Из растения *Peganum harmala* L. было выделено два новых алкалоида [1]. Они оказались производными хиназолина: 2,3-дигидропирроло (2,1-*b*) хиназолин-9(1H)-он (дезоксивазицинон) (I) и 1,2,3,9-тетрагидро-пирроло (2,1-*b*) хиназолин (дезоксипеганин) [2]. Представляло интерес изучить реакционную способность метиленовых групп пирролидинового цикла дезоксивазицинона.

Сплавлением дезоксивазицинона [3] с этиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты приготовлена его четвертичная соль (II), которую использовали в цианиновых конденсациях.

В ИК-спектре дезоксивазицинона имеются интенсивные полосы при 1672 и 1616 см⁻¹, которые были отнесены соответственно к группам C=O и C=N. Валентные колебания C=O-группы в этилперхлорате дезоксивазицинона наблюдаются при 1720 см⁻¹. Такое большое смещение частоты C=O-группы связано с тем, что четвертичная соль в твердом состоянии содержит этильный радикал при N₄-атоме, поскольку в этом случае кратность связи C=O выше, чем в случае нахождения его при N₁₀-атоме. Это дает основание считать, что в цианиновых конденсациях принимает участие метиленовая группа C₃-атома. Нами синтезированы симметричный (III) и несимметричные красители (IV—VII), мероцианин (VIII) и краситель-стирил (IX):

