

ющего фталимида и 0,006 моля пентасульфида фосфора прилили 25 мл (0,3 моля) сухого пиридина и реакционную смесь нагревали на масляной бане (температура бани 140—150°) 1—2 ч. Горячий темный раствор вылили в 100 мл воды, прибавили 2 М КОН до pH 9 и оставили на ночь. Выпавшее вещество отфильтровали и промыли водой.

Соединение V а перекристаллизовали из этанола, а остальные препараты — из пропанола-2.

1. Заявка 2 424 670 (ФРГ). Triazolisoindole derivatives / Gruppo Lepetit S. p. A.— Оpubл. 12.12.74.
2. Asahina Y., Manske R. H. F., Robinson R. A. Synthesis of Rutoecarpine.— J. Chem. Soc., 1927, p. 1708—1710.
3. Negwer M. Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma.— Berlin: Academie Verlag, 1978.— Bd 1/3. 1863 S.
4. Lupo A. Indoprofene, nuovo antiinfiammatorio non steroideo.— Notiz. farm. Osped. rom., 1978, 17, N 1, p. 39—44.
5. Graebe C. Ueber Reduktion von Phthalimid und Phthailid.— Chem. Ber., 1884, Bd 17, S. 2598—2600.
6. Reduction of phthalic acid and its derivatives by zinc / J. H. Brewster, A. M. Fusco, L. E. Carosino et al.— J. Org. Chem., 1963, 28, N 2, p. 498—501.
7. Пат. 2841591 (США). Preparation of phthalimidines / W. W. Prichard.— Оpubл. 1.07.58.
8. Пат. 6878 (Япония). Новый метод синтеза изооксинидолов / Т. Мурахаси, С. Хоринэ.— Оpubл. 29.08.57.
9. Заявка 51-73 849 (Япония). 4-(1-Оксо-2-изоиндолил)ацетофенон / Гурэран сэйяку к. к.— Оpubл. 27.12.77.
10. Пат. 453364 (Швейцария). Herstellung von N-substituierten Phthalimidinen / A.-G. BASF.— Оpubл. 14.06.68.
11. Danishefsky S., Bryson T. A., Puthenpurayil J. Reactions of 3,4-benzopyrrolidinones with β -keto esters.— J. Org. Chem., 1975, 40, N 6, p. 796—797.
12. Заявка 51-140 650 (Япония). Получение оксоизоиндолилацетофенона из аминокетофенона / Гурэран сэйяку к. к.— Оpubл. 12.06.78.
13. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хейльброн, Г. М. Бэнбери.— М.: Изд-во иностр. лит.— Т. 1/3. 1072 с.
14. Prey V., Kerres B., Berbalk H. Die Umlagerung von 1-Thiophthalid.— Monatsh. Chem., 1960, 91, N 2, S. 319—330.
15. Eliel E. L., Rivard D. E. Photobromination of substituted toluenes as a route to substituted benzyl alcohols and benzaldehydes.— J. Org. Chem., 1952, 17, p. 1252—1256.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

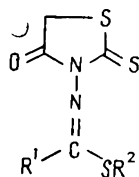
Поступила 11.10.82

УДК 547.789.6

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 3-[N-(α -АЛКИЛТИО)- АЛКИЛИДЕН]АМИНО-2-ТИОКСОТИАЗОЛИДИНОВ-4

И. С. Шпилева, Е. К. Микитенко, Н. Н. Романов

Ранее было показано [1, 2], что роданины типа I при действии электрофильных и нуклеофильных реагентов легко превращаются в замещенные меркаптотиазидазолы:



I—V

I—R¹=R²=CH₃;

II—R¹=C₂H₅, R²=CH₃;

III—R¹=CH₃, R²=C₂H₅;

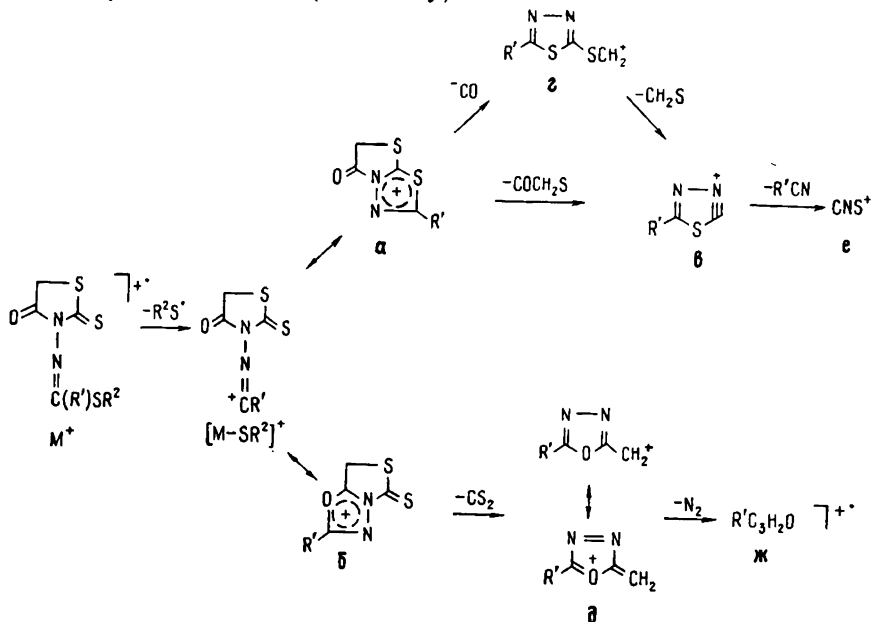
IV—R¹=C₆H₅, R²=CH₃;

V—R¹=CH₃, R²=CH₂C₆H₅.

С целью дальнейшего изучения структуры и свойств соединений I—V, а также возможных путей их перециклизации были исследованы производные аминороданина масс-спектрометрически. Оказалось, что

всем изученным соединениям присущи общие черты распада под действием электронного удара (ЭУ).

В масс-спектрах не наблюдаются пики молекулярных ионов (M^+), что свидетельствует о малой стабильности молекул к ЭУ. Это связано с тем, что большинство из указанных соединений чрезвычайно легко теряют фрагмент R^2S (последний может также отщепляться в виде заряженной частицы, о чем свидетельствуют пики ионов R^2S^+ в спектрах соединений I—IV). Высокую стабильность ионов $[M-SR^2]^+$, проявляющуюся в высокой интенсивности их пиков (табл. 1), на наш взгляд, можно объяснить стабилизацией соответствующего иона вследствие циклизации в ароматическую конденсированную гетероциклическую систему типа **a** или **б** (см. схему).



Последующий распад ионов $[M-SR^2]^+$ хорошо согласуется с предложенной для них структурой. Действительно, триазолотиадиазолу **a** соответствуют ионы **в**, **г** и **е**; триазолооксадиазолу **б** — ионы **д** и **ж**. Таким образом, основные осколочные ионы в масс-спектрах 3-[(α -алкилтио)алкилиден]аминороданины I—V являются характеристическими для данного ряда производных.

Таблица 1

Интенсивности пиков (в % к максимальному) характеристических ионов в масс-спектрах соединений I—V

Соединение	Ион						
	a+b	в	г	д	е	ж	R^2S^+
I	100	11	7	17	12	58	44
II	98	10	3	33	11	82	100
III	100	9	8	31	12	73	49
IV	100	8	—	46	3	62	3
V	69	4	3	10	4	19	5

Природа заместителей R^1 и R^2 соединений IV и V определяет несколько специфичное поведение соответствующих молекул при ЭУ, которое проявляется в появлении дополнительных каналов распада. Так, в масс-спектре бензилиденового производного IV очень высока (72 %) интенсивность пика иона с m/z 77, большую интенсивность (64 %) имеет также пик бензонитрильного иона с m/z 103. При распаде

молекулярного иона S-бензил-замещенного производного V отрыв бензильной группы ($M-R^2$) преобладает над отрывом бензилтиогруппы ($M-SR^2$), поэтому в спектре (табл. 2) максимальным является пик тропилиевого иона с массой 91, которому сопутствует пик иона $[M-91]^+$ с массой 205 (16 %).

Таблица 2

Масс-спектры соединений I—V

Соединение	Значение m/z (относительные интенсивности пиков в % к максимальному)*
I	175(9), 174(8), 173(100), 145(7), 99(11), 97(17), 86(6), 76(6), 69(58), 59(43), 58(12), 47(44), 46(40), 45(40), 43(8), 42(66), 41(11)
II	189(8), 188(7), 187(98), 148(48), 113(10), 111(33), 86(11), 85(6), 83(82), 77(18), 76(16), 75(16), 74(47), 73(25), 72(15), 64(21), 60(9), 59(8), 58(11), 57(15), 56(67), 55(17), 54(14), 48(23), 47(100), 46(64), 45(95), 44(21), 43(32), 42(30), 41(7), 40(13)
III	175(8), 174(6), 173(100), 145(8), 99(9), 97(31), 86(6), 78(7), 76(6), 74(7), 72(6), 69(73), 64(7), 63(9), 62(18), 61(49), 60(11), 59(54), 58(12), 47(21), 46(30), 45(30), 44(28), 43(8), 42(51)
IV	237(10), 236(14), 235(100), 161(8), 159(46), 135(8), 132(6), 131(62), 121(36), 105(28), 104(70), 103(64), 86(10), 78(6), 77(72), 76(31), 75(7), 64(6), 63(7), 52(8), 51(44), 50(21), 49(6)
V	205(16), 175(6), 173(69), 148(8), 124(20), 122(7), 121(8), 97(10), 92(9), 91(100), 78(9), 77(12), 74(6), 71(11), 69(19), 65(28), 63(11), 59(18), 57(26), 56(10), 55(10), 51(12)

* Приведены пики с интенсивностью более 5 %.

Таким образом, установлено, что в молекулах большинства роданинов I—V наиболее лабильной является связь $C-SR^2$. Тот факт, что образующиеся при ЭУ катионы тиазолтиадиазолов (а) являются довольно устойчивыми, указывает, что и при действии химических реагентов такие частицы могут образовываться в качестве промежуточных продуктов. Действительно, судя по строению молекул таких соединений (аналоги катионов N-ацилазолов), в них должно легко протекать замыкание тиазолонового кольца по связи $N-C_4(C(=O)-N^+)$ с образованием производных меркаптотиадиазолов, что и наблюдается в действительности [1—3].

Масс-спектры получены на приборе «Varian MAT-311A» в условиях прямого ввода образцов в источник ионов при стандартном режиме работы прибора: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА.

1. Микитенко Е. К., Романов Н. Н. Превращение производных 3-аминотиазолидин-2-тион-4-она в замещенные меркапто-1,3,4-тиадиазолы.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, № 10, с. 57—60.
2. Микитенко Е. К., Романов Н. Н., Шпилева И. С. Синтез и реакции производных 3-аминотиазолидин-2-тион-4-она. 3. Взаимодействие 3-[N- α -метилтио]этилиден]аминотиазолидин-2-тион-4-она с аминами.— Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 3, с. 339—342.
3. Brown F. C. 4-Thiazolidinones.— Chem. Rev., 1961, 61, p. 463—521.

Институт органической химии АН УССР,
Киев

Поступила 26.01.83