

7. Boston C. R. // Inorg. Chem. -1970. -9, № 2. -P. 389—391.
8. Corbet J. D., Albers F. C., Salach R. A. // Inorg. Chim. Acta. -1968. -2, № 1. -P. 22—26.
9. Hershafst A., Corbet J. D. // Inorg. Chem. -1963. -2, № 5. -P. 979—985.
10. Corbet J. D. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -80, № 18. -P. 4757—4760.
11. Corbet J. D. // Inorg. Chem. -1968. -7, № 2. -P. 198—208.
12. Yosim S., Darnell A., Genmen A., Mayer S. // J. Phys. Chem. -1959. -63, № 2. -P. 230—233.
13. Cleary G., Cubicciotti D. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -74, № 3. -P. 557—558.
14. Torsi S., Mamantov G. // J. Electroanal. Chem. -1971. -30, № 2. -P. 193—201.
15. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. // Докл. АН УССР. -1971. -8. -С. 709—710.
16. Gruzensky P. M. // J. Electrochem. Soc. -1956. -103, № 3. -P. 557—558.
17. Colom E., Alonso L. // Electrochim. Acta. -1965. -10, № 8. -P. 835—847.
18. Volkov S. V. // Proceed. of the III Intern. Conf. on Molten Salt Chemistry. -Wroclaw-Karpach: Wyd-vo Uniwerytetu Wroclawskiego, 1979. -P. 338—342.
19. Волков С. В., Наумов В. С., Омельчук А. А. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 2. -С. 154—157.
20. Klemm W., Tilk W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. -1932. -B.207. -P. 175—178.
21. Woodward L. A., Greenwood N. N., Hall J. // J. Chem. Soc. -1958. -№ 4. -P. 1505—1509.
22. Woodward L. A., Garton G., Roberts H. L. // J. Chem. Soc. -1956. -№ 10. -P. 3723—3725.
23. Garton G., Powell H. M. // J. Inorgan. Nucl. Chem. -1957. -4, № 2. -P. 84—88.
24. Федоров П. И. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 3. -С. 563—569.
25. Omelchuk A. A., Zarubitskii O. G., Budnik V. G. // Proceed. of the 5th Intern. Symp. on Molten Salt Chem. and Technol. -Dresden, Germany, August, 1997 / Ed. H. Mendt. -Switzerland. Germany. UK. USA: Trans. Tech.Publications LTD, 1998. -P. 387—390.
26. Смирнов М. В., Кудяков В. Я. // Итоги науки и техники. -М.: ВИНТИ, 1975. -2. -С. 172—199.
27. Волков С. В., Наумов В. С. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 6. -С. 563—568.
28. Делимарский Ю. К., Волков С. В., Зарубицкий О. Г. и др. // Там же. -1987. -53, № 1. -С. 3—9.
29. Коленкова М. А., Крейн О. Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. -М.: Металлургия, 1977.
30. Козин В. Ф., Шека И. А., Омельчук А. А. // Тез. X конф. по химии высокочистых веществ. -Нижний Новгород, 1995. -С. 232—233.
31. Козин В. Ф., Омельчук А. А. // Сб. информ. материалов второй междунар. конф. "БРМ-97", 23—26 сентября 1997. -Донецк, 1997. -Ч. 1. -С. 112—113.
32. Высоцкий С. А., Фирсанова Л. А., Егоров Л. П. // Цвет. металлургия. -1969. -№ 8. -С. 42—44.
33. Высоцкий С. А., Фирсанова Л. А., Осипова Л. А. // Изв. АН СССР. Металлы. -1971. -N1. -С. 52—54.
34. Фурман А. А. Неорганические хлориды. -М.: Химия, 1980. -С. 150.
35. Козин В. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1991.
36. Омельчук А. А., Горбач В. Н., Зарубицкий О. Г. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 2. -С. 159—161.
37. Федоров П. И., Ловецкая Г. А. // Журн. неорган. химии. -1971. -16, № 11. -С. 2952—2954.
38. Омельчук А. А., Мелехин В. Т., Казанбаев Л. А. и др. // Цвет. металлы. -1992. -№ 2. -С. 22—25.
39. Омельчук А. А. // Журн. прикл. химии. -1993. -66, № 8. -С. 1704—1709.
40. Кожейкин А. // Вечерний Челябинск. -1984. -№ 142.
41. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. -М.: Металлургия, 1975.
42. Knoedler R., Kraft R. // J. Power Sources. -1983. -№ 10. -P. 263—267.
43. Bjorkstam J. L., Ferloni P., Villa M. // J. Chem. Phys. -1980. -73. -P. 2932—2937.
44. Vao V. F. V., Kummer J. T. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1967. -29. -P. 2453—2457.
45. Radzilowski R. H. // Inorg. Chemistry. -1969. -8, № 4. -P. 994—997.
46. Козин В. Ф., Омельчук А. А. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 5. -С. 52—56.
47. Пат. України по заявці 98052769, МКІ С22В, 58/00 / В. Х. Козін, А. А. Омельчук. -Опубл. 20.01.99.
48. Иванова Р. В. Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
49. Федоров П. И., Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П. Химия галлия, индия, теллурия. -Новосибирск: Наука, 1977.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського  
НАН України, Київ

Надійшла 13.03.2000

УДК 547.856

М. О. Лозинский, В. Н. Боднар, В. Н. Брицун

## СИНТЕЗ 2-(АРИЛГИДРАЗОНОИЛ)-3-ОКСО-3-[2-(5Н-ТИАДИАЗОЛО[2,3-*b*]ХИНАЗОЛИН-5-ОН)]-1-ЭТИЛПРОПИОНАТОВ

Изучена циклизация 2-арилгидразоно-1-этил-3-оксо-4-тиоцианобутаноатов с 2-карбоксихенилдиазоний хлоридами в метанольном растворе ацетата натрия. При этом образуются 2-(арилгидразоноил)-3-оксо-3-[2-(5Н-тиадиазоло[2,3-*b*]хиназолин-5-он)]-1-этилпропионаты.

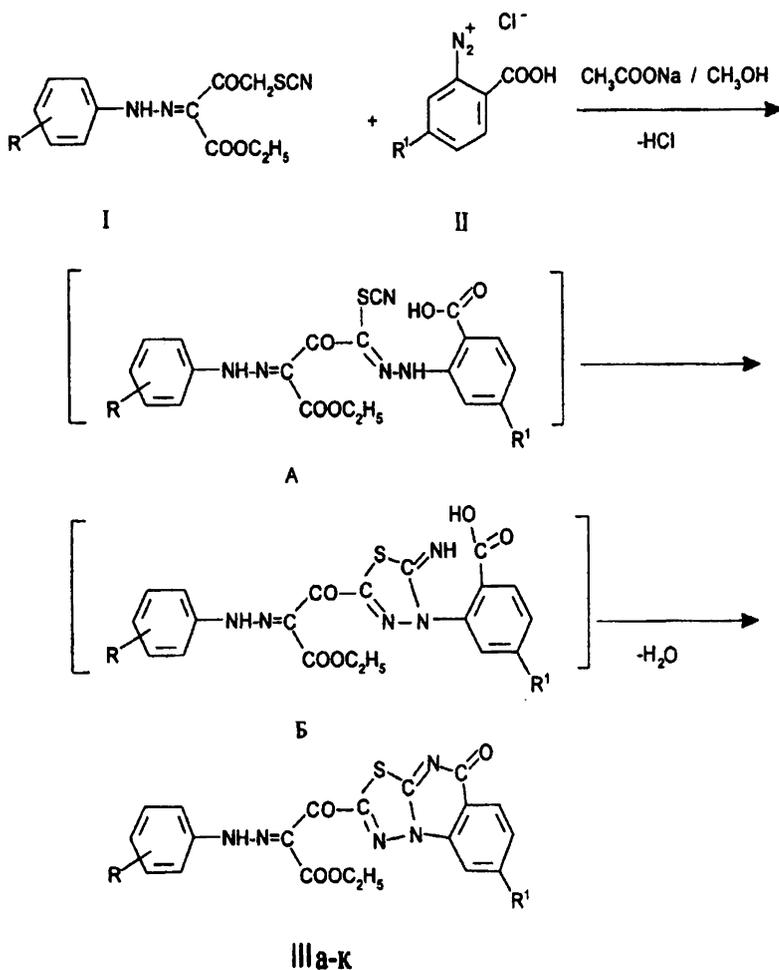
Ранее нами были впервые синтезированы 2-арилгидразоно-3-оксо-4-тиоциано-1-этилбутаноаты [1, 2] и было показано, что они являются реакционноспособными соединениями и могут служить исходными реагентами для синтеза раз-

личных гетероциклических систем [3, 4]. Так, при реакции этих соединений с сухим хлороводородом в бензоле образуются 2-имино-5-[1-(арилгидразоно)-2-этоксикалил]-4,5-дегидро-1,3-оксатиоланы и 2-хлор-4-[1-(арилгидразоно)-2-этокси-

© М. О. Лозинский, В. Н. Боднар, В. Н. Брицун, 2000

оксалил]-1,3-тиазолы. Авторами работ [5, 6] было установлено, что фенацилтиоцианаты реагируют с арендиазониевыми соединениями, образуя моноарилгидразоны, которые циклизуются в тиadiaзоло[2,3-*b*]хиназолин-5-оны. Синтез производных хиназолин-5-она является актуальной задачей, поскольку они обладают высокой физиологической активностью, например противоопухолевой [7] и инсектицидной [8].

Продолжая начатые нами исследования, мы установили, что 2-арилгидразоно-3-оксо-4-тиоциано-1-этилбутаноаты (I) взаимодействуют с 2-карбоксифенилдиазоний хлоридами (II) в метанольном растворе ацетата натрия с образованием 2-(арилгидразоноил)-3-оксо-3-[2-(5Н-тиadiaзоло[2,3-*b*]хиназолин-5-он)]-1-этилпропионатов — (IIIа-к):



I: *a* — R = *n*-Cl; *б* — R = *n*-Br; *в* — R = *n*-CH<sub>3</sub>CO; *г* — R = *n*-NO<sub>2</sub>; *д* — R = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; II: *a* — R<sup>1</sup> = H; *б* — R<sup>1</sup> = Cl; III: *a, e* — R = *n*-Cl; *б, ж* — R = *n*-Br; *в, з* — R = *n*-CH<sub>3</sub>CO; *г, у* — R = *n*-NO<sub>2</sub>; *д, к* — R = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; *a-д* — R<sup>1</sup> = H; *e-к* — R<sup>1</sup> = Cl.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений III приведены в табл. 1, а спектры ПМР, ИК- и масс-спектры — в табл. 2. Выходы конечных продуктов 44—81 %. Соединения III — высокоплавкие вещества желтого или коричневого цвета, хорошо кристаллизуются из уксусной кислоты и ацетонитрила.

Следует отметить, что в реакцию диазосочетания вступают только соединения I, которые содержат в ароматическом кольце электроноакцепторные заместители (*n*-Cl, *n*-Br, *n*-COCH<sub>3</sub>, *n*-NO<sub>2</sub>, 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), причем чем сильнее электроноакцепторная способность заместителя, тем больше выход соединения III (см. табл. 1). В спектрах ПМР продуктов реакции отсутствует сигнал метиленовой группы CO—CH<sub>2</sub>—SCN, что свидетельствует о том, что диазосочетание I 2-карбоксо-4-фенилдиазоний хлоридами II протекает по активной метиленовой группе, а отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения SCN является доказательством гетероциклизации, в которой принимает участие тиоцианатная группа. По всей видимости, при этом образуется промежуточный продукт А. Есть основания полагать, что далее гидразонный атом водорода интермедиата А присоединяется к поляризованной тройной связи тиоцианатной группы с образованием 5-имино-1,3,4-тиадиазолинового цикла (промежуточный продукт Б), внутримолекулярная конденсация которого сопровождается отщеплением воды и образованием соединений III. В случае 2-арилгидразоно-3-оксо-4-тиоциано-1-этилбутаноатов с электронодонорными заместителями (H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O) метиленовая группа не является достаточно активной, реакция диазосочетания не протекает и из реакционной среды были выделены исходные соединения.

Синтезированные нами 2-(арилгидразоноил)-3-оксо-3-[2-(5Н-тиadiaзоло[2,3-*b*]хиназолин-5-он)]-1-этилпропионаты являются потенциальными биологически активными соединениями.

Спектры ПМР сняты на приборе "Varian-300", рабочая частота

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа соединений III а-к

Соединение	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C*	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %		
			C	H	N		C	H	N
III а	63	240	52.65	3.09	15.36	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	52.60	2.95	15.33
б	61	228	48.09	2.80	14.03	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	47.61	2.69	14.09
в	84	231	57.01	3.69	15.11	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> IN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S	56.87	3.60	14.80
г	71	240	51.50	3.02	18.01	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	51.38	2.91	17.76
д	69	211	47.40	2.35	12.56	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	47.85	2.32	12.13
е	76	219	48.98	2.67	14.29	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	48.65	2.49	14.47
ж	66	225	44.98	2.45	13.12	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> ClBrN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	44.81	2.20	12.93
з	44	228	53.06	3.23	14.06	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S	52.80	3.03	13.91
и	81	248	47.95	2.60	16.77	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	47.80	2.33	16.51
к	57	262	44.64	2.04	11.83	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	44.39	1.93	11.96

\* Соединения III а, б, е, ж, к перекристаллизованы из ацетонитрила, соединения III в, г, д, з, и — из уксусной кислоты.

Таблица 2

Данные спектроскопии ПМР, ИК-спектроскопии и масс-спектроскопии для соединений III а-к

Соединение	Спектр ПМР (δ, м. д., TMC) *	ИК-спектр, см <sup>-1</sup>			Масс-спектр, m/z
		NH	C=O	C≡N	
III а	1.07 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.16 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.06 кв (4H, Ar), 7.59—8.16 м (4H, Ar)	3000	1670	1530	455.5
б	1.33 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.39 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.58—8.17 м (8H, Ar), 12.60 с (1H, NH)	3000	1660	1520	499
в	1.34 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 3.61 с (3H, CH <sub>3</sub> CO), 4.41 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.71—8.18 м (8H, Ar)	3000	1670	1535	463
г	1.06 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.14 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.35 д (2H, Ar), 7.61—8.18 м (6H, Ar)	3000	1680	1540	466
д	1.34 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.37 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.35—8.51 м (7H, Ar), 13.10 с (1H, NH)	3000	1680	1530	557
е	1.33 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.38 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.49—8.16 м (7H, Ar), 12.70 с (1H, NH)	3000	1660	1535	490
ж	1.34 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.38 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.58 с (4H, Ar), 7.71—8.15 м (3H, Ar)	3000	1670	1530	533.5
з	1.56 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.84 с (3H, CH <sub>3</sub> CO), 4.68 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.81—8.63 м (7H, Ar)	3000	1680	1540	497.5
и	1.07 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.14 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.40 д (2H, Ar), 7.57 д (1H, Ar), 8.03—8.12 м (4H, Ar)	3000	1655	1530	500.5
к	1.56 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 4.71 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.52 д (1H, Ar), 8.2—8.57 (м, 5H)	3000	1670	1535	591.5

\* Спектры соединений III б, в, д, е, ж сняты в DMSO-d<sub>6</sub>, соединений III а, г, з, и, к — в CF<sub>3</sub>COOD.

300 МГц. ИК-спектры записаны на приборе "Specord IR-75" в таблетках KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на приборе "MX-1303".

2-(Арилгидразоноил)-3-оксо-3-[2-(5Н-тиадиазоло[2,3-*b*]хиназолин-5-он)]-1-этилпропионаты. 0.01 моль антралиновой кислоты растворяли при нагревании в смеси 40 мл концентрированной

соляной кислоты и 15 мл уксусной кислоты, охлаждали до 0 °С и диазотировали раствором 0.01 моль нитрита натрия в 10 мл воды. Смесь выдерживали при перемешивании 30 мин и нейтрализовали 30 г ацетата натрия. Раствор фильтровали и к фильтрату на протяжении 20 мин добавляли по каплям 0.01 моль этилового эфира 2-(арилгидразоно)-3-оксо-4-тиоциано-1-

бутановой кислоты в 100 мл метанола. Смесь перемешивали на протяжении 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и высушивали.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено циклізацію 2-арилгідразоно-1-етил-3-оксо-4-тіоціанобутаноатів з 2-карбоксифенілдіазоній хлоридами в метанольному розчині ацетату натрію. При цьому утворюються 2-(арилгідразоноіл)-3-оксо-3-[2-(5Н-тіадіазоло[2,3-*b*])хіназолін-5-он)]-1-етилпропіонати.

**SUMMARY.** The cyclisation of 2-arylhydrazono-1-ethyl-3-oxo-4-thiocyanobutanoates with 2-carboxyphenyldiazonium chlorides in the methanolic solution of sodium acetate was studied.

At this process 2-(arylhydrazonoil)-3-oxo-3-[2-(5H-thiadiazolo[2,3-*b*]quinazolin-5-one)]-1-ethylpropionates were formed.

1. Кукота С. Н., Лозинский М. О., Пелькис П. С. // Укр. хим. журн. -1976. -42, № 11. -С. 1162—1166.
2. Боднар В. Н., Лозинский М. О., Пелькис П. С. // Там же. -1981. -47, № 4. -С. 424—430.
3. Боднар В. Н., Соколова Ю. А., Лозинский М. О. и др. // Изв. АН СССР. -1985. -№ 11. -С. 2648—2649.
4. Лозинский М. О., Боднар В. Н., Соколова Ю. А. и др. // Там же. -1988. -№ 7. -С. 1612—1618.
5. Shawali A. S., Abdelhamid A. O., Hassaneen H. M., Shetta A. // J. Heterocycl. Chem. -1982. -19, № 1. -P. 73—75.
6. Abdelhamid A. O., Hassaneen H. M., Shawali A. S. // Ibid. -1983. -20, № 3. -P. 719—721.
7. GB 9633977 (1995) // Chem. Abstr. -1997. -126. -18887z.
8. US 5,536,725 (1996) // Ibid. -1996. -125. -135459b.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 25.05.2000

УДК 547.321

**В. П. Кухарь, А. М. Корнилов, И. Б. Кулик**

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ФТОРИРОВАНИЯ ХИРАЛЬНЫХ СПИРТОВ НА ПРИМЕРЕ (R)-(-)-1-ФЕНИЛ-1,2-ЭТАНДИОЛА

Установлено, что взаимодействие хирального (R)-(-)-1-фенил-1,2-этандиола с морфолинотрифторсульфураном приводит к смеси соответствующих диастереомерных фторидов. Впервые описано применение силильной защиты в реакции фторирования.

Введение атомов фтора в молекулу давно является эффективным инструментом в создании новых лекарственных препаратов, пестицидов, инсектицидов и других типов биологически активных соединений [1, 2]. Особую важность в связи с этим приобретает разработка селективных методов фторирования органических соединений, особенно если при этом формируется хиральный центр, содержащий связь фтор—углерод. В рамках разрабатываемого нами подхода к синтезу фторсодержащих низкомолекулярных биорегуляторов [3, 4], заключающегося в получении фторсодержащих синтонов с их последующей функционализацией в целевое соединение, нам представлялось необходимым изучить влияние заместителей на регио- и стереоселективность реакции хиральных спиртов с морфолинотрифторсульфураном (M-DAST), являющейся ключевой стадией. Следует отметить, что, несмотря на обилие данных по этой теме [5, 6], общий анализ стереоселективности данного процесса до сих пор не проведен.

Известно, что взаимодействие спиртов с DAST может протекать по механизму  $S_N1$  и/или

$S_N2$  [5, 6]. Очевидно, что в зависимости от этого регио- и стереоитог реакции будет отличаться. В частности, в случае хиральных спиртов при реализации  $S_N2$  механизма должен образовываться хиральный фторид, как правило, с обращением конфигурации. Если же реакция протекает по  $S_N1$  механизму, образующийся карбокатион может далее превращаться во фторид с рацемизацией и, кроме того, давать соответствующий олефин. При наличии алкильных заместителей возле гидроксильной группы обычно реализуется  $S_N2$  механизм, приводя к получению хирального фторида; для аллильных спиртов характерно образование смеси рацемических продуктов. Нам представлялось интересным начать изучение данной реакции на примере производных хиральных бензиловых спиртов.

В качестве модельного соединения мы выбрали (R)-(-)-1-фенил-1,2-этандиол, содержащий электроноакцепторные заместители возле реакционного центра, предварительно защитив первичную гидроксильную группу. Важным было также то обстоятельство, что подобные хиральные диолы являются доступными и удобными исходными