





## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали в таблетках KBr на приборе Specord IR-71. Спектры ПМР измеряли на приборе Bruker-100 SY (100 МГц) в  $CDCl_3$ , химические сдвиги приведены относительно TMS (внутренний стандарт).

1-(2-Нафтил)-2-бензоилокси-2-фенилэтил трифенилфосфоний хлорид (Va). Растворяли 3 ммоль (2-нафтилметил)трифенилфосфоний хлорида в 30 мл дихлорметана, добавляли 7 ммоль бензоилхлорида и при температуре 10–12 °С, постепенно в течение 25–30 мин при перемешивании прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH. Смесь разбавляли водой, перемешивали 2–3 мин, органический слой отделяли. Растворитель удаляли при комнатной температуре. Для удаления примесей остаток нагревали до кипения с безводным бензолом, фильтровали и переосадили из хлороформа эфиром. Получили бесцветное вещество с выходом 50 %, т. пл. 201 °С. ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 1770 (C=O), 1665 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 7.00–7.85 м (H аром.). Найдено %: Cl 5.52, 5.33.  $C_{27}H_{21}ClO_2$ . Вычислено %: Cl 5.48.

[1-(4-Метил-1-нафтил)-2-бензоилокси-2-фенилэтил] трифенилфосфоний хлорид (Vб). Растворяли 2 ммоль бензоил(4-метил-1-нафтил)метилтрифенилфосфорана (полученного по методу [3]) в 30 мл бензола при нагревании, быстро охлаждали до комнатной температуры и прибавляли 25 ммоль бензоилхлорида. Смесь оставляли при комнатной температуре на несколько часов (при этом образуется бесцветный осадок). Затем нагревали до кипения, осадок отфильтровали из нагретого раствора, переосадили из хлороформа эфиром. Выход 90 %, т. пл. 217 °С. ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 1765 (C=O), 1650 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2.73 с (3H,  $CH_3$ ), 7.24–8.03 м (3H, H аром.). Найдено %: Cl 5.18, 5.22.  $C_{24}H_{24}ClO_2$ . Вычислено %: Cl 5.36.

1-Ацилокси-1-Р-2-арилэтен (VI–XVII) (общая методика синтеза сложных эфиров енолов). К смеси 30–40 мл дихлорметана, 5 ммоль фосфониевой соли (I) и 15 ммоль ацилхлорида при перемешивании в течение 40 мин прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH, поддерживая температуру в пределах 20–25 °С. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на несколько часов, затем прибавляли воду, органический слой отделяли, промывали водой, 5%-ным раствором уксусной кислоты (для удаления следов щелочи) и снова водой. Растворитель удаляли, остаток обрабатывали небольшим количеством этанола. При этом в раствор переходит  $Ph_3PO$ , а продукт реакции кристаллизуется. Для дальнейшей очистки вещество перекристаллизовывали из гексана или из этанола. Выходы и аналитические данные указаны в таблице.

1-Бензоилокси-1-фенил-2-(2-нафтил)этен (X). Растворяли 1 ммоль О-ацилированной соли (Va) в 20 мл дихлорметана, прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH и перемешивали при температуре 20–25 °С в течение 40 мин. Смесь оставляли на несколько часов и далее обработку вели, как указано выше для соединений (VI–XVII). Данные указаны в таблице. Аналогично получали 1-бензоилокси-1-фенил-2-(4-метил-1-нафтил)этен (XI) из фосфониевой соли (Vб). Данные указаны в таблице.

1-(2-Метилбензоилокси)-1-(4-хлорфенил)-2-(4-метил-1-нафтил)этен (XVIII). Растворяли 1 ммоль фосфорана (IVв) (полученного по методу [3]) и 2 ммоль хлорангидрида *o*-толуиловой кислоты в 15 мл  $CH_2Cl_2$ , постепенно при перемешивании прибавляли раствор щелочи, и далее, как описано в методике в синтезе соединений (VI–XVII). Получили бесцветное вещество (XVIII) с выходом 95 %, т. пл. 126 °С (из гексана). ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 1750 (C=O), 1665 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2.68 с (6H,  $2CH_3$ ), 7.15–8.30 м (1H,  $-CH=$ , 14H, H аром.). С помощью лантаноидного сдвигающего реагента  $Eu(fod)_3$  по-

казано, что пику при 2.68 м. д. соответствует две неэквивалентные группы. Найдено %: Cl 8.81, 8.77.  $C_{27}H_{21}ClO_2$ . Вычислено %: Cl 8.59,

1-(2-Метилбензоилокси)-1-фенил-2-(4-метил-1-нафтил)этен (XIX) получали из фосфорана (IVг) (синтез по методу [3]) и хлорангидрида *o*-толуиловой кислоты аналогично соединению (XVIII). Получили бесцветное вещество (XIX) с выходом 92 %, т. пл. 118 °С (из гексана). ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 1750 (C=O), 1670 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2.67 с (3H,  $CH_3$ ), 2.69 с (3H,  $CH_3$ ), 7.02–8.30 м (1H,  $-CH=$ , 15H, H аром.). Найдено %: C 84.99, 84.90; H 5.83, 5.85.  $C_{27}H_{22}O_2$ . Вычислено %: C 85.69; H 5.86.

### Список литературы

- [1] Bestmann H. J., Zimmermann R. // Carbon-Carbon Bond Form. New York: M. Dekker, 1979. Vol. 1. P. 353.
- [2] Листван В. Н. // ЖВХО. 1985. Т. 30. № 2. С. 233.
- [3] Листван В. Н., Стасюк А. П., Курган Л. Н. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1534–1540.
- [4] Листван В. Н., Стасюк А. П., Болюх А. Н. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 2. С. 435–436.
- [5] Andves E., Gafner T. // Chem. Ber. 1984. Bd 117. N 3. S. 1034–1038.
- [6] Zelinger H. J., Snyder J. P., Bestmann H. J. // Tetrahedron Lett. 1970. N 38. P. 3313–3316.
- [7] Brittain J. M., Jones R. A. // Tetrahedron. 1979. Vol. 35. N 9. P. 1139–1144.
- [8] Несмеянов Н. А., Харитонов В. Г., Реброва О. А., Петровский П. В., Реутов О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 456–459.

Житомирский педагогический институт  
имени И. Я. Франко  
Киевский государственный университет  
имени Т. Г. Шевченко

Поступило 23 II 1989

УДК 547.789.1

© Журнал органической химии.  
1991. Т. 27. Вып. 11

## СИНТЕЗ 2-ГИДРАЗОНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛТИАЗОЛОВ

С. В. Усольцева, Г. П. Андронникова, С. Л. Николаева

Рассмотрены различные методы синтеза и получен ряд гидразонов 2-гидразино-4-этоксикарбонилтиазола. Для синтеза гидразонов ароматических и гетероциклических альдегидов предпочтительным методом является реакция одностадийной циклизации тиосемикарбазида, этилового эфира бромпиридиноградной кислоты и карбонильного соединения, для синтеза алифатических гидразонов — реакция перегидразонирования 2-изопропилиденгидразино-4-этоксикарбонилтиазола под действием карбонильных соединений.

Известно, что производные 2-гидразинотиазола, в первую очередь гидразоны, обладают широким спектром антибактериальной активности [1]. Изучено влияние на биологическую активность характера заместителей как в гидразонном фрагменте молекулы, так и в тиазольном кольце [2]. Однако химические свойства и биологическая активность производных 2-гидразинотиазола, содержащих карбонильную группу в положении 4, оставались к настоящему времени практически неизученными [3]. В связи с этим был предпринят синтез различных 2-гидразонотиазолов, содержащих в положении 4 цикла этоксикарбонильную группу.

Для получения 2-гидразино-4-этоксикарбонилтиазолов были использованы различные методы: циклизация тиосемикарбазонов с этиловым эфиром бромпиридиноградной кислоты, конденсация 2-гидразино-4-этокси-