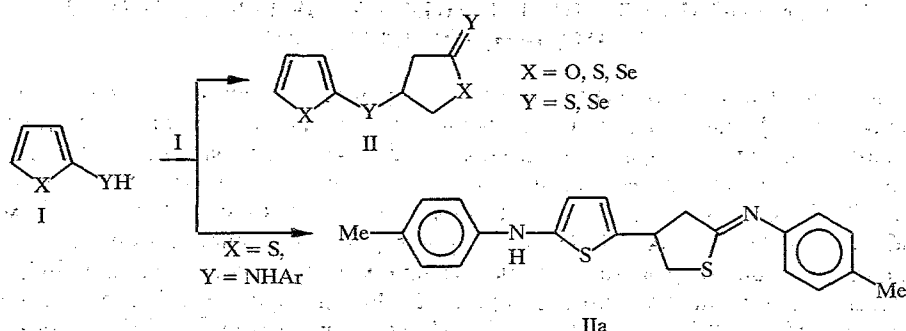


СПОНТАННАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ 2-(4-МЕТИЛФЕНИЛАМИНО)ТИОФЕНА

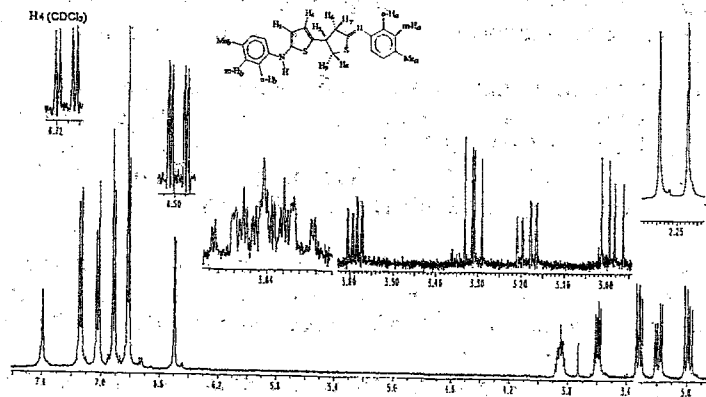
Гетероароматические халькогенолы (I) ($X=O, S, Se$; $Y=S, Se$) при хранении превращаются в димерные формы (II) [1]. Возможны ли подобные превращения и для гетероароматических аминов, например аминотиофенов? Оказалось, что впервые синтезированный нами 2-(4-метилфениламино)тиофен (Ia) ($X=S, Y=n-MeC_6H_4N$) также самопроизвольно превращается в димер (IIa), однако реакция имеет иную регионаправленность.



2-(4-Метилфениламино)тиофен (Ia, $C_{11}H_{11}NS$). Смесь 1,16 г (0,01 моль) 2-тиофентиола, 1,07 г (0,01 моль) *n*-толуидина и 10 мл метанола кипятят с обратным холодильником 6 ч до прекращения выделения сероводорода [2]. Перегонкой в вакууме выделяют 0,63 г (33%) соединения Ia. $T_{кип}$ 120...122 °C (1 мм рт. ст.). Спектр ПМР (500 МГц, ацетон- D_6): 2,22 (3H, с, Me), 6,63 (1H, д. д. д, $J = 3,5, 1,5, 0,8$ Гц, $H_{(3)}$), 6,85 (1H, д. д. д, $J = 5,5, 3,5, 0,3$ Гц, $H_{(4)}$), 6,87 (1H, д. д, $J = 5,5, 1,4$ Гц, $H_{(5)}$), 6,93 (2H, м, *o*-H), 7,02 (2H, м, *n*-H), 7,42 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z : 189 (100%).

2-(4-Метилфениламино)-5-[2-(4-метилфенилимино)тетрагидротиенил-4]тиофен (IIa, $C_{22}H_{22}N_2S_2$). Образуется с выходом 97% из амина (Ia) в течение месяца в запаянной ампуле при комнатной температуре. После перекристаллизации из метанола $T_{пл}$ 118 °C. Спектр ПМР (см. рисунок). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ацетон- D_6): 172,6 (C=N); 149,2, 145,4, 143,2, 136,6, 134,1, 129,8 (*m*-C), 129,7 (*m*-C), 129,6, 122,7, 120,0 (*o*-C), 117,5, 115,0 (*o*-C); 46,5 (CH); 41,0 (CH₂), 40,2 (CH₂), 20,9 (Me), 20,5 (Me). Масс-спектр, m/z : 378 (100%).

Данные элементного анализа соединений (Ia, IIa) соответствуют расчетным.



Спектр ПМР соединения IIa
(500 МГц, ацетон- D_6)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08837).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штефан Е. Д., Введенский В. Ю. // Успехи химии. — 1996. — Т. 65. — № 4. — С. 326.
2. Hartmann H., Sheithauer S. // J. prakt. Chem. — 1969. — Bd 311, N 5. — S. 827.

В. Ю. Введенский, Е. Д. Штефан, Р. Н. Малюшенко,
Е. В. Шилкин, Э. Н. Дерягина

Иркутский институт органической химии
СО АН России, Иркутск 664033

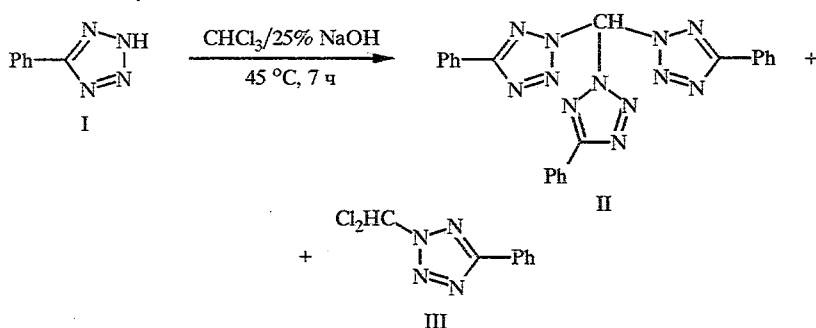
Поступило в редакцию 13. 09. 96

ХГС. — 1997. — № 3. — С. 424.

ТРИС(5-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛ-2-ИЛ)МЕТАН — ПЕРВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ПОЛИ-N-ТЕТРАЗОЛИЛМЕТАНОВ

В последнее время значительное внимание уделяется синтезу и изучению физико-химических свойств поли-N-азолилметанов [1—4]. Данные соединения являются эффективными комплексообразующими агентами и могут представлять интерес для координационной химии [2—4]. Ранее получены подобные полиядерные системы, содержащие ди- и триазольные фрагменты [5]. Однако сообщения о синтезе политетразолилметанов отсутствуют.

Нами показано, что 5-фенилтетразол в двухфазной системе хлороформ—водная гидроокись натрия превращается в трис(5-фенилтетразол-2-ил)метан II и 2-дихлорметил-5-фенилтетразол (III) с выходами 23 и 4% соответственно.



Поскольку реакция полностью подавляется в случае использования эквивалентных количеств тетразола I и NaOH, мы полагаем, что тристетразолилметан II образуется не по механизму замещения, а в результате взаимодействия 5-фенилтетразолат-аниона с электронодефицитными карбенами. На первой стадии происходит взаимодействие тетразолат-аниона с дихлоркарбеном, на второй — с 5-фенилтетразол-2-илхлоркарбеном, на третьей — с бис(5-фенилтетразол-2-ил)карбеном. При этом дихлорметилтетразол III является промежуточным продуктом реакции, образующимся на первой стадии. Обращает внимание необычайно высокая региоселективность реакции — соответствующие N(1)-замещенные тетразолы зафиксировать не удалось.