

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

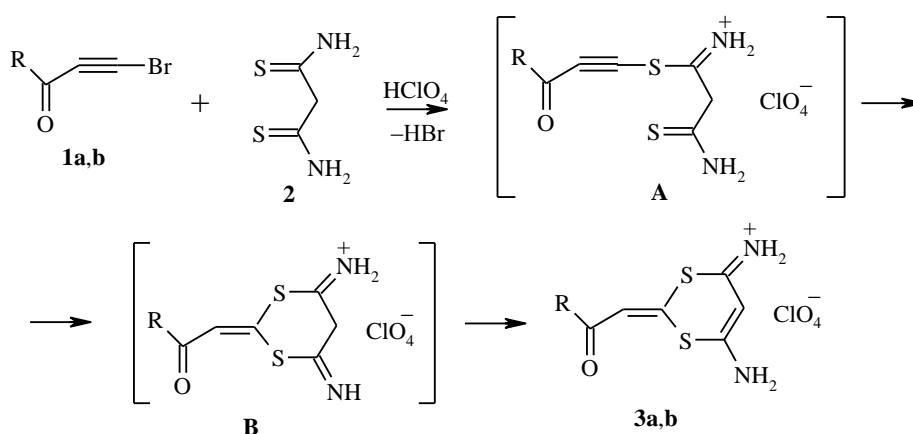
### СИНТЕЗ ПЕРХЛОРАТОВ 4-АМИНО-2-АЦИЛМЕТИЛЕН-1,3-ДИТИЕН-6-ИМИНИЯ

**Ключевые слова:** 1-бензоил-2-бромацетилен, 1-бром-2-(теноил-2)ацетилен, дитиомалонамид, замещенные перхлораты 1,3-дитиен-6-иминия.

Взаимодействие тиоамидов с активированными ацетиленами протекает обычно с участием атомов серы и азота и приводит к образованию замещенных 1,3-тиазолинов [1, 2] и 1,3-тиазинов [3, 4]. Реакции дитиоамидов с алкинилгалогенидами до настоящего времени остаются относительно малоизученными.

Продолжая исследование реакций 1-ацил-2-бромацетиленов с амбифункциональными нуклеофилами [5, 6], мы изучили реакцию этих соединений с дитиомалонамидом.

Нами обнаружено, что при прибавлении к раствору дитиомалонамида **2** в ледяной уксусной кислоте раствора 1-бром-2-бензоил(теноил-2)ацетиленов (**1a,b**) в ледяной уксусной кислоте и хлорной кислоты с выходом 35 и 55% образуются перхлораты 4-амино-2-бензоил(теноил-2)метилен-1,3-дитиен-6-иминия (**3a,b**).



Реакция, по-видимому, включает идущее с отщеплением HBr промежуточное образование перхлоратов **A**, которые претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием интермедиатов **B**. Последние в условиях синтеза превращаются в замещенные перхлораты 1,3-дитиен-6-иминия (**3a,b**).

Строение продуктов **3a,b** подтверждено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК спектроскопии.

**Перхлорат 4-амино-2-бензоилметилен-1,3-дитиен-6-иминия (3a).** К раствору 0.34 г (2.5 ммоль) дитиомалонамида в 20 мл ледяной АсОН медленно, при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0.79 г (3.8 ммоль) 2-бензоил-1-бромацетилена **1a** в 10 мл ледяной АсОН и 0.29 мл 40%  $\text{HClO}_4$ . Перемешивают при  $\sim 20^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре эфиром и сушат в вакууме. Выход 0.32 г (35%). Т. пл.  $193\text{--}195^\circ\text{C}$ . ИК спектр (таблетки  $\text{KBr}$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 624 (C-S); 1122 ( $\text{ClO}_4^-$ ); 1543–1596 (C=C, C=N); 1705 (C=O); 3215 ( $\text{N}^+\text{H}_2$ ); 3305 ( $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 6.10 (1H, с, =CH); 8.01 (1H, с, =CHCO); 9.30–9.35 (4H, с, с,

NH<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>); 7.55–8.08 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 88.3 (=CH); 121.9 (=CHCO); 129.3, 129.8, 134.6, 137.0 (Ph); 140.9 (C–S); 165.5 (C–NH<sub>2</sub>); 167.4 (C=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>); 200.8 (C=O). Найдено, %: С 40.09; Н 2.92; Cl 9.28; N 7.30; S 17.92. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 39.73; Н 3.06; Cl 9.77; N 7.72; S 17.68.

**Перхлорат 4-амино-2-(теноил-2)метилен-1,3-дитиен-6-иминия (3b)** получают аналогично соединению **3a** из 0.34 г (2.5 ммоль) амида **2**, 0.82 г (3.8 ммоль) кетона **1b** и 0.3 мл HClO<sub>4</sub>. Выход 0.51 г (55 %). Т. пл. 258–260 °С. ИК спектр (таблетки KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 628 (C–S); 1120 (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 1550–1594 (C=C, C=N); 1708 (C=O); 3159 (N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>); 3314 (NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 6.12 (1H, с, =CH); 7.89 (1H, с, =CHCO); 9.49–9.60 (4H, с, с, NH<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>); 7.28–8.21 (3H, м, тиенил-2). Найдено, %: С 32.12; Н 2.88; Cl 9.26; N 7.88; S 26.46. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 32.56; Н 2.46; Cl 9.61; N 7.59; S 26.08.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. К. Мушкало, Г. Я. Янголь. *Укр. хим. журн.*, **21**, 732 (1955).
2. J. V. Hendrickson, R. Rees, J. F. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 107 (1964).
3. J. W. Lown, J. C. N. Ma, *Can. J. Chem.*, **45**, 953 (1967).
4. R. M. Acheson, J. D. Wallis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 415 (1981).
5. Т. Е. Глотова, А. С. Нахманович, Т. Н. Комарова, М. В. Сигалов, *ХГС*, 1142 (1990).
6. Т. Е. Глотова, Т. Н. Комарова, А. С. Нахманович, В. А. Лопырев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1947 (2000).

*Т. В. Низовцева, Т. Н. Комарова, А. С. Нахманович,  
В. А. Лопырев*

*Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск 664033, Россия  
e-mail: [k301@irioch.irk.ru](mailto:k301@irioch.irk.ru)*

*Поступило в редакцию 24.04.2002*