

Дуанбекова Гульняз Биляловна, Исабаева Гулсим Максutowна, Абилова Асия Биляловна
СИНТЕЗ 3-БЕНЗИЛ-5-(4-НИТРОФЕНИЛ)ТИАЗОЛ-2(3Н)-ТИОНА НА ОСНОВЕ 4-НИТРОФЕНИЛОКСИРАНА, БЕНЗИЛАМИНА И СЕРОУГЛЕРОДА

В статье рассматриваются вопросы синтеза 3-бензил-5-(4-нитрофенил)тиазол-2(3 Н)-тиона на основе 4-нитрофенилоксирана, бензиламина и сероуглерода. Данные элементного анализа, а также ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии и масс-спектрометрии подтверждают состав и строение полученных в ходе синтеза производных.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2013/3/13.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2013. № 3 (70). С. 52-54. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2013/3/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

УДК 547.772.1

Химические науки

В статье рассматриваются вопросы синтеза 3-бензил-5-(4-нитрофенил)тиазол-2(3H)-тиона на основе 4-нитрофенилоксирана, бензиламина и сероуглерода. Данные элементного анализа, а также ИК-, ЯМР¹H-спектроскопии и масс-спектрометрии подтверждают состав и строение полученных в ходе синтеза производных.

Ключевые слова и фразы: аминоспирты; синтез; сероуглерод; ароматизация; циклизация; реакция.

Дуанбекова Гульняз Биляловна, к.м.н.

Карагандинский государственный университет, Казахстан
guka.milaya@mail.ru

Исабаева Гулсим Максutowна, к.х.н.

Карагандинский экономический университет, Казахстан
gulya63.kz@mail.ru

Абилова Асия Биляловна

Карагандинский государственный университет, Казахстан
asiya-abilova@yandex.ru

СИНТЕЗ 3-БЕНЗИЛ-5-(4-НИТРОФЕНИЛ)ТИАЗОЛ-2(3H)-ТИОНА НА ОСНОВЕ 4-НИТРОФЕНИЛОКСИРАНА, БЕНЗИЛАМИНА И СЕРОУГЛЕРОДА[©]

Известно, что аминоспирты и их производные широко изучаются в органической химии и применяются в медицинской практике. Введение в фенильный радикал у 1,2-аминоспиртов нитрогруппы приводит к проявлению ими антибактериальной, инсектицидной и других видов биологической активности [2]. Наиболее важным представителем этой группы соединений является известный в медицине антибиотик широкого спектра действия хлорамфеникол. Для синтеза многих замещенных аминоспиртов довольно часто используют структурный фрагмент 4-нитрофенилоксирана, который является весьма перспективным и широко используемым синтоном в синтезах различных биологически активных веществ [1].

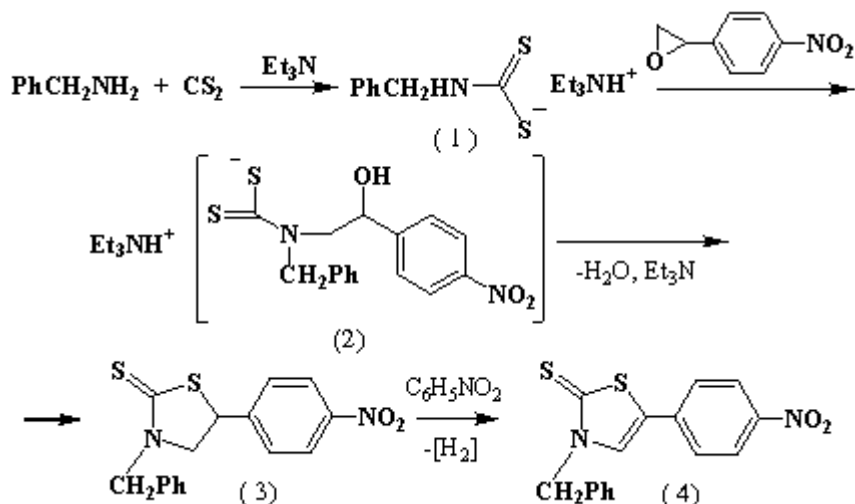
В то же время известно, что одновременное сочетание в молекуле нескольких фармакоформных группировок, в том числе и серосодержащих, не только увеличивает биологическую активность соединений, но и, зачастую, приводит к резкому уменьшению токсичности за счет легкой окисляемости в организме.

Особое место в синтезе многих серосодержащих органических соединений занимает сероуглерод, с помощью которого синтезируют дитиокарбаматы, ксантогенаты и серосодержащие гетероциклы - тиазины, тиазолы, тиазолины, тиазолидины, структурный фрагмент которых входит в состав фармакологически значимых пенициллиновых антибиотиков [5]. Важное прикладное значение, связанное с высокой реакционной способностью и простотой проведения синтезов, имеет реакция сероуглерода с аминами, приводящая к дитиокарбаматам, которые также обладают ценными физическими и фармакологическими свойствами [4].

Ранее сотрудниками нашей лаборатории [3; 6] было показано на единичном примере, что взаимодействие 2-винилоксиэтилдитиокарбамата триэтиламмония, полученного *in situ*, с *n*-нитрофенилоксираном приводит не только к продукту циклизации, но и к последующей ароматизации промежуточного тиазолидинового кольца в тиазолиновое - 3-[2-(винилоксиэтил)]-5-(4-нитрофенил)-1,3-тиазолидин-2-тиону.

Ароматизацию (дегидрирование) тиазолидина в тиазолин авторы объяснили присутствием в исходном соединении нитрогруппы, т.е. какая-то часть промежуточного соединения восстанавливается до соответствующего амина, одновременно дегидрируя тиазолидин, ссылаясь на аналогичную окислительную ароматизацию в синтезе хинолинов по Скраупу [3; 7], в реакции которой в качестве окислителя промежуточно образующегося дигидрохинолина в хинолин используется нитробензол.

В связи с этим, с целью возможного установления и подтверждения механизма обнаруженной реакции циклизации и ароматизации, нами были проведены реакции на других примерах. Так, осуществлен синтез *in situ* бензилдитиокарбамата триэтиламина (1). Далее полученным дитиокарбаматом (1) проводили раскрытие оксиранового цикла в 4-нитрофенилоксиране. Реакцию проводили в спиртовой среде при эквимольном соотношении реагентов по схеме:



При этом, нами аналогично по вышеописанной схеме из реакционной среды выделен с выходом около 30% продукт циклизации промежуточно образующегося дитиокарбаматного производного аминоэтанола (2) - 3-бензил-5-(4-нитрофенил)тиазол-2(3H)-тион (4).

По-видимому, процесс идет через последовательные стадии образования дитиокарбамата (1), нуклеофильного раскрытия им оксирана до промежуточного дитиокарбаматного производного аминоэтанола (2), его спонтанной циклизации в тиазолидин (3) и, наконец, окислительной ароматизации с образованием конечного продукта 3-бензил-5-(4-нитрофенил)тиазол-2(3H)-тиона (4), представляющего собой кристаллическое вещество ярко-желтого цвета с высокой температурой плавления.

Состав и строение соединения (4) доказаны данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии, масс-спектрометрии.

В спектре ЯМР ^1H соединения (4) в области 5,42 м.д. выписывается синглет метиленовых протонов CH_2 бензильного радикала. В области 7,38 м.д. проявляется мультиплет пяти фенильных протонов. В более слабой области спектра при 7,76 и 8,27 с КССВ $J = 8,9$ Гц выписываются в виде двух дублетов протоны 4-нитрофенильного кольца. Ароматический протон тиазолинового кольца проявляется синглетом в самой слабой области спектра при 8,55 м.д. (Рисунок 1).

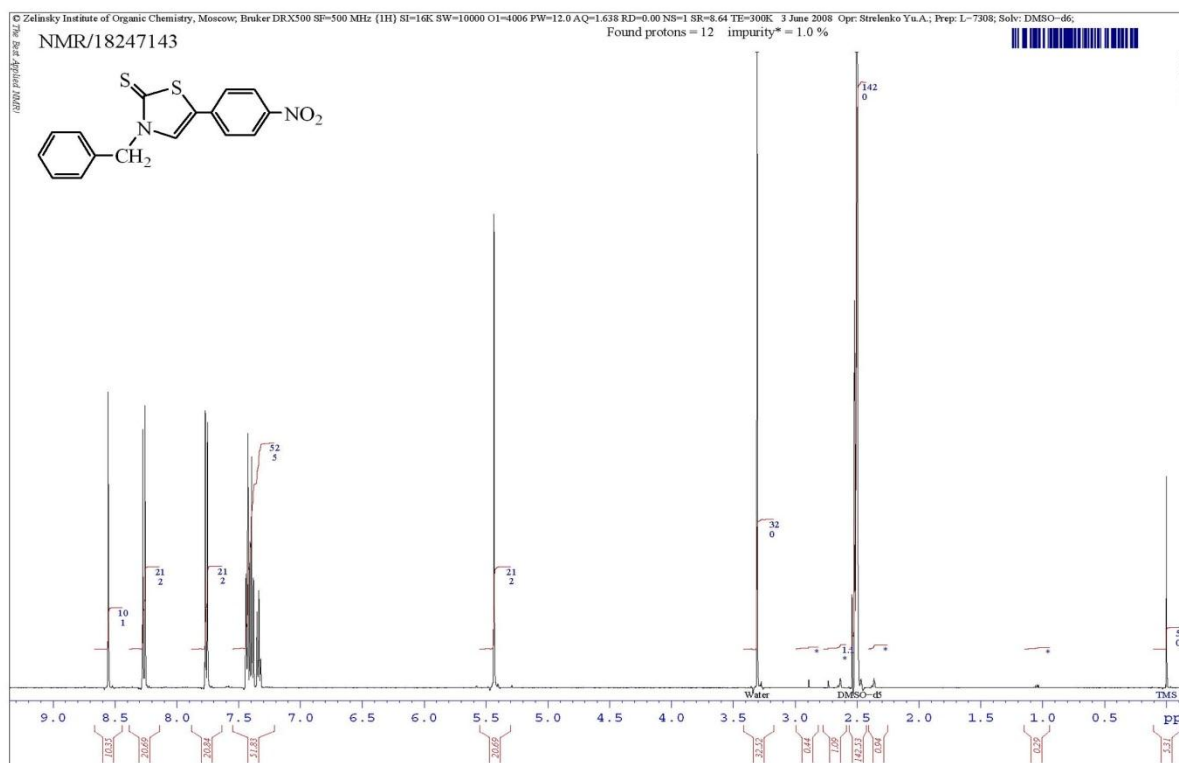


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H 3-бензил-5-(4-нитрофенил)тиазол-2(3H)-тиона (4)

В масс-спектре соединения (4) четко выявлен молекулярный ион $328 [M]^+$ с относительной интенсивностью $I_{\text{отн}} 45\%$.

В спектре ЯМР ^{13}C также проявляются все атомы углерода в их характеристических областях.

Для подтверждения участия нитрогруппы в процессе дегидрирования тиазолидинтиона (3) в тиазолинтион (4) мы провели аналогичную реакцию, на конечной стадии которой прибавили двойной избыток нитробензола. Таким образом, после обработки синтеза, в последних фракциях отгона растворителей методом ГЖХ был обнаружен продукт восстановления нитробензола - анилин. При этом выход искомого продукта удалось повысить почти до 50% за счет добавления окислителя извне и, соответственно, меньшего расхода нитросодержащих молекул реагентов на процесс окисления тиазолидинового кольца.

Таким образом, была подтверждена еще одним примером ранее обнаруженная реакция образования тиазолин-2-тиона из дитиокарбамата вторичного бензиламина и 4-нитрофенилоксирана. Показано, что раскрытие 4-нитрофенилоксирана бензилдитиокарбаматом триэтиламина (1) в присутствии нитробензола приводит не к 2-гидрокси-2-(4-нитрофенил)этилбензилдитиокарбамату (2), а к продукту его внутримолекулярной гетероциклизации - 3-бензил-5-(4-нитрофенил)тиазол-2(3Н)-тиону (4), с одновременным дегидрированием тиазолидинового кольца в тиазолиновое, решающую роль в котором играет наличие в исходном соединении нитрогруппы либо добавление в реакционную среду мягкого окислителя - нитробензола.

Список литературы

1. Дрюк В. Г., Карцев В. Г., Войцеховская М. А. Оксираны - синтез и биологическая активность. Механизм, ассоциативные и стерические эффекты пероксидного эпоксирирования алкенов. М.: Богородский печатник, 1999. 528 с.
2. Ибраев М. К. Синтез, строение и биологическая активность новых полифункциональных производных некоторых природных и синтетических 1,2-аминоспиртов и α -аминокислот: автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.03. Караганда: ИОСУ РК, 2007. 45 с.
3. Ибраев М. К., Газалиев А. М., Такибаева А. Т., Турдыбеков Д. М., Фазылов С. Д., Нуркенов О. А., Турдыбеков К. М., Адекенов С. М. Синтез новых *n*-нитрофенилсодержащих производных тиазолина // Журнал общей химии. 2006. Т. 76. № 10. С. 1755-1756.
4. Касьян Л. И., Голодаева Е. А., Касьян А. О., Исаев А. К. Аминоспирты с бициклическим углеродистым скелетом. Альтернативная функционализация нуклеофильных центров реакции // Журнал органической химии. 2003. № 39. С. 1472.
5. Кулаков И. В., Исабаева Г. М., Нуркенов О. А., Фазылов С. Д. Синтез 3-бензил-5-(4-нитрофенил)тиазол-2(3Н)-тиона на основе 4-нитрофенилоксирана, бензиламина и сероуглерода // Химия гетероциклических соединений. 2009. Т. 45. № 4. С. 631-632.
6. Кулаков И. В., Нуркенов О. А., Турдыбеков Д. М., Исабаева Г. М., Махмутова А. С., Турдыбеков К. М. Синтез тиазолпиримидинов на основе 4-арилзамещенных 3,4-дигидропиримидин(1Н)-2-тионов и кристаллическая структура этилового эфира 5-(2,4-диметоксифенил)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбонной кислоты // Химия гетероциклических соединений. 2009. Т. 45. № 7. С. 1075-1079.
7. Кулаков И. В., Турдыбеков Д. М., Нуркенов О. А., Исабаева Г. М., Махмутова А. С., Турдыбеков К. М., Фазылов С. Д. Синтез и кристаллическая структура β -N-(5-метил-4-оксо-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)изоникотингидразида // Химия гетероциклических соединений. 2009. Т. 45. № 9. С. 1395-1399.

УДК 332.143

Экономические науки

В статье исследуются проблемы влияния условий вступления России во Всемирную торговую организацию (ВТО) на преобразование форм государственной поддержки сельскохозяйственного производства на региональном уровне. Основное внимание уделено проблеме выявления количественных ограничений мер, относящихся к мерам, стимулирующим производство и искажающим условия внешней торговли (меры «желтой корзины»), и способов переноса основной доли государственной поддержки на меры, не подлежащие сокращению в соответствии с требованиями ВТО.

Ключевые слова и фразы: Всемирная торговая организация (ВТО); внутренний региональный продукт (ВРП); государственная поддержка; областной бюджет; меры «желтой корзины»; меры «зеленой корзины».

Житкова Валерия Александровна, к.э.н.

Нижегородский государственный педагогический университет им. Козьмы Минина
valeria_zh@mail.ru

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НА РЕГИОНАЛЬНОМ УРОВНЕ С УЧЕТОМ ТРЕБОВАНИЙ ВТО[©]

Сельскохозяйственное производство является важной составляющей экономики Нижегородской области, составляя более 3% ВРП.