

РЕАКЦИЯ СОЛЕЙ 2-АМИНОТИАЗОЛОВ С 1,1,3,3-ТЕТРАЭТОКСИПРОПАНОМ

С. И. Шульга, В. А. Чуйгук

Р-Дикетоны, р-кетоальдегиды и их ацетали [1, 2], р-хлорвинилкетон [3] с солями 2-аминотиазолов и других гетероциклов дают конденсированные пиридиниевые соли с мостиковым аммониевым атомом азота.

Бисдиэтилацеталь простейшего р-дикарбонильного соединения — малонового альдегида — легко реагирует с солями 2-аминотиазолов с образованием тиазола [3,2-а] пиридиниевых солей, незамещенных в пиридиниевом цикле.

Реакция проходит в спиртовом растворе легко и с высоким выходом. Были использованы перхлораты 2-аминотиазолов, 2-аминобензтиазолов, 2-аминонафто (2,1-й)тиазола и 2-аминотиазолина. Полученные соли представлены в таблице.

Незамещенный продукт I в УФ-спектре имеет два максимума поглощения в области 230 и 310 мμ. Алкильные заместители в тиазольном кольце существенно не изменяют вид спектра; у 4-фенил-, бензо- и нафтопроизводных появляются промежуточные максимумы и увеличивается примерно вдвое интенсивность длинноволновой полосы поглощения, а в тиазолиновом производном последняя очень понижена.

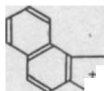
ПМР-спектры продуктов конденсации подтверждают предложенные для них структуры. Спектр незамещенного продукта I и II точно соответствует теоретической картине набора систем АВ (протоны тиазола) и АВХ (протоны пиридина): для I два квартета — Н_а (6=9,08 м. д.), Н_γ (6=8,84 м. д.), квартет Н_ц (6=7,58 м. д.) с $J_{\alpha\beta} = 7$ и $J_{\alpha\gamma} = 5$ гц.

Для II $6_{\text{H}_a} = 9,56$, $6_{\text{H}_\gamma} = 9,06$ м. д. (два квартета); пики Яр накладываются на пики фенилена; $J_{\alpha\beta} = 7$, $J_{\alpha\gamma} = 5$ гц. Константы спин-спиновой расщепления пиридиниевых протонов соответствуют, согласно структурным формулам I и II, закреплённости связей в системах; связь между а- и р-атомами пиридиниевого кольца преимущественно двойная, а между у- и р-атомами — простая.

Ц[^]сю; к

Соедине- ние			Выход. %	Т. пл., °С
I	H	H	97	226—227
	C ₆ H ₅	H	89	205-206
	CH ₃	H	92	187—188*
	CH ₃	CH ₃	96	278 (разл.) **
	— (CH ₂) ₄ ***	—	69	264
II	H	—	98	239—240
	CH ₃	—	78	273-274
	OCH ₃	—	72	262—263
III	—	—	72	281—282
IV	—	—	92	174—175

* 192—193,5° [4]; ** 283—285° [4]; *** иодид; **** со перегиб.



5

Г Г ?

^ С Ю ;
|||

15

•макс ^{нм} <е 8)	Брутто-форм>ла	Анализ -5. %	
		вычислено	найдено
230(4,07); 310(4,07)	C ₆ H ₆ CШ ₂ 0 ₄ 3	13,6	13,7
228(4,28); 259(4,19)	C ₁₂ H ₉ C1Ы ₂ 0 ₄ 5	10,2	10,1
287(4,11); 334(4,40)			
238(4,12); 350(3,96)	C ₇ H ₇ C1Ы ₂ 0 ₄ 5	12,8	12,7
242(3,83); 331 (4,26)	C ₈ H ₈ C1Ы ₂ 0 ₄ 5	12,1	12,1
сч>**** 240(3,77); 335(4,26)	C ₁₀ H ₈ Ш ₂ 5	10,1	10,2
240 (4,01);сo256 (3,78)	C ₁₀ H ₇ C1M ₂ O ₄ 5	11,2	10,9
сo284(3,66); 324(4,56)			
237 (3,96),сo260 (3,78)	C ₈ H ₈ C1Ы ₂ 0 ₄ 5	10,6	10,5
329 (4,43)			
сo236 (3,95); 264(3,38)	C ₈ H ₉ CШ ₂ 0 ₄ 5	10,1	9,9
331(4,42)			
226(4,26); 246(4,23)	C ₁₄ H ₈ CШ ₂ 0 ₄ 3	9,5	9,6
268(4,01); 294(4,36)			
342(4,46)			
260(4,05); 320(3,34)	C ₈ H ₇ C1Ы ₂ 0 ₄ 5	13,4	13,2

Две соли I ($K=H$, $K'=CH_3$ и $K=K'=CH_3$) (см. таблицу) были получены ранее [4] циклизацией продуктов взаимодействия 2-меркаптопиримидина с α -галогенкетонами. Однако незамещенный продукт I ($K=K'=H$) этим методом получить не удалось.

Соли 4-метил и 4-метокси-2-аминобензтиазола реагируют с тетраэтоксипропаном так же, как и незамещенный 2-аминобензтиазол, в то время как с (3-дикетонами они не замыкаются в пиримидиниевую систему, очевидно, из-за пространственных затруднений.

УФ-спектры определены на приборе СФ-4А в этаноле. Концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л. ПМР-спектры записаны на приборе Уапап А-60А, в $СР_3СООН$.

Конденсация солей 2-аминотиазолов с 1,1,3,3-тетраэтоксипропаном. К горячему раствору перхлората соответствующего 2-аминотиазола добавляют 1,1,3,3-тетраэтоксипропана (с 15—20%-ным избытком) и полученный раствор нагревают на водяной бане. Как правило, через несколько минут из горячего раствора выпадает осадок продукта реакции. Для I ($K-K'=-CH_2-$) и IV осадок появился через 50 и 90 мин. соответственно. После выпадения осадка смесь нагревают еще 30—40 мин., охлаждают, осадок отделяют, промывают спиртом и эфиром и перекристаллизовывают из метанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. ж., 36, 483 (1970).
2. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. ж., 37, 257 (1971).
3. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. ж., 37, 350 (1971).
4. С. К. Вгайбег, О. Гобг, Г. Хефег. СХет., 4, 79 (1967).

Киевский технологический институт
пищевой промышленности
Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
2 июля 1970 г.