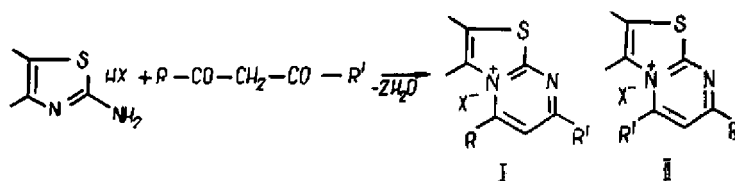


РЕАКЦІЯ СОЛЕЙ 2-АМІНОТІАЗОЛІВ З НЕСИМЕТРИЧНИМИ β -ДИКЕТОНАМИ

С. І. Шульга, В. А. Чуйгук

Досі ми одержували тіазолопіримідинієві сполуки конденсацією солей 2-амінотіазолів з симетричними β -дикетонами [1] та з β -хлорвінілкетонами [2]. Реакція цих солей з несиметричними β -дикетонами може привести до ізомерних продуктів I та II:



Для встановлення напрямку реакції та будови продуктів конденсації зручним виявився метод ПМР, який ґрунтується на тому, що метильні та метиленові групи в α - і γ -положеннях I або II дають різні хімічні зрушення. Модельними сполуками з відомим положенням R та R' були раніше одержані продукти [1, 2].

Продукт конденсації перхлорату 2-амінотіазолу з пропіонілацетоном після однієї перекристалізації є чистим ізомером III. Його ПМР-спектр порівняно зі спектром IV [1] показано на рис. 1. 2-Амінотіазол з бензоїлацетоном дає той самий продукт V, що й з метил- β -феніл- β -хлорвінілкетонами [2], а перхлорат 2-аміно-4-фенілтіазолу реагує з утворенням VI, спектр якого порівняно з VII [1] показано на рис. 2.

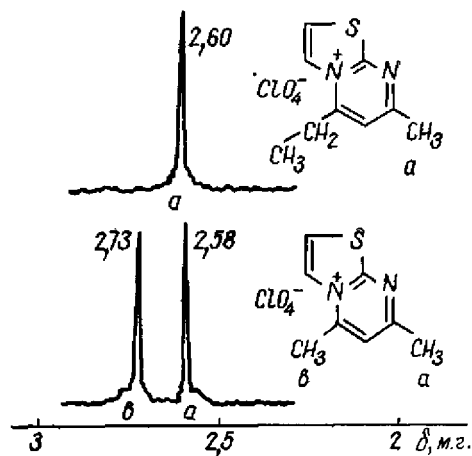
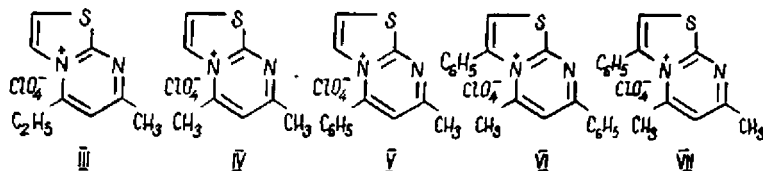
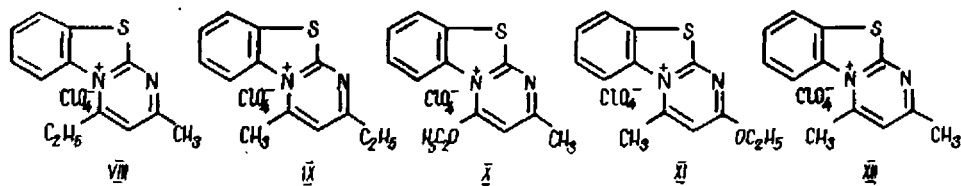


Рис. 1.



Продуктом реакції перхлорату 2-амінобензтіазолу з пропіонілацетоном і 1-етоксіацетилацетоном (після однієї перекристалізації) є суміші ізомерів VIII і IX (5 : 1) і X і XI (16 : 1). Спектри цих сумішей порівняно зі спектром XII показано на рис. 3.



На відміну від тiazольного аналога, сіль 2-амінобензтіазолу дає з бензоїлацетоном продукт XIII, ізомерний солі, одержаний з метил- β -феніл- β -хлорвінілкетону, але з метилбензоїлацетоном утворюється XIV, в якому метильна група перебуває в γ -, а не в α -положенні до місткового атома азоту.

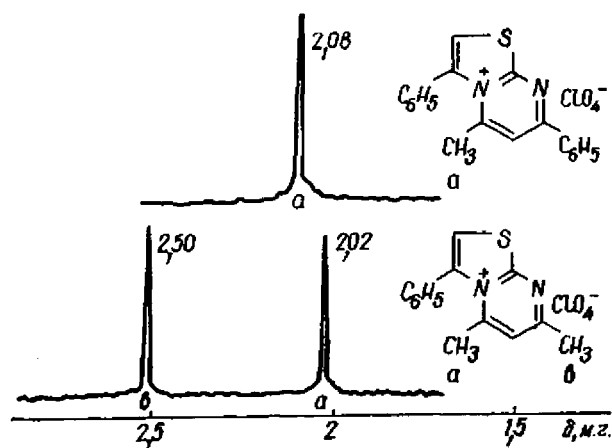


Рис. 2.

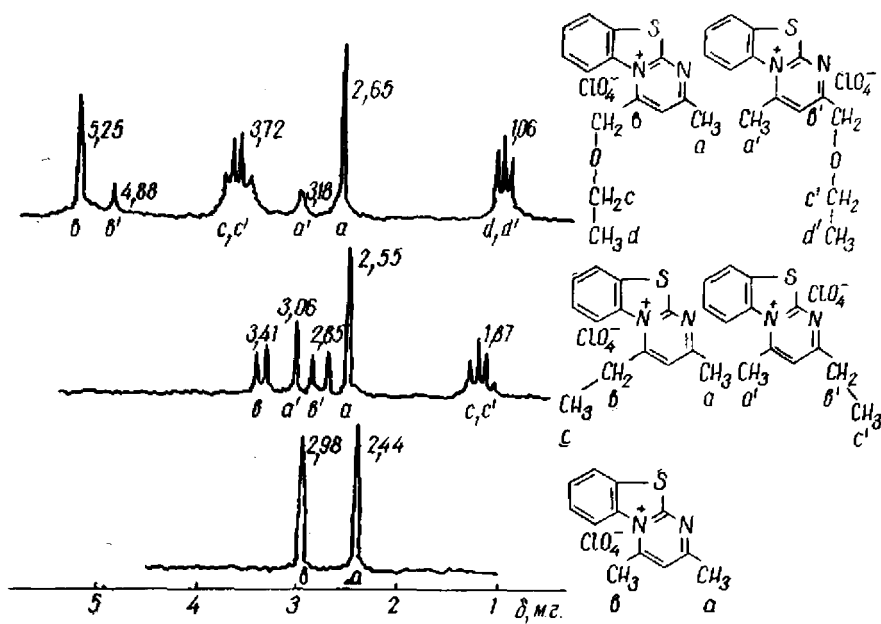
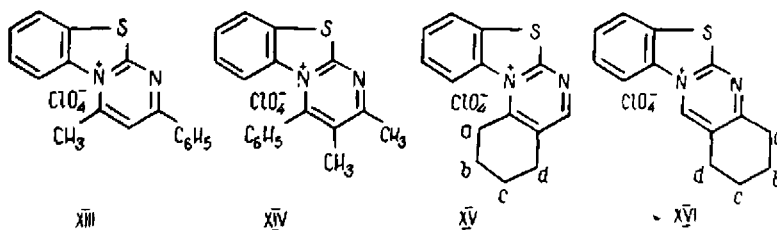


Рис. 3.



Вибір між формулами XV та XVI для продукту конденсації перхлорату 2-амінобензтіазолу з 2-оксиметиленициклогексаном здійснено також на підставі ПМР-спектра (рис. 4). Як для XV, так і для XVI можна було б очікувати в ПМР-спектрі три групи піків для метиленових протонів *a*, *b*, *c* та *d*. Протони *b* і *c* мають мало відрізнятися за хімічним зрушенням і давати сигнали, що накладаються в найбільш сильному полі, потім мають бути протони *d* і, нарешті, протони *a* в найбільш слабкому полі. Сигнали протонів *b*, *c* та *d* для XV і XVI повинні мати різні хімічні зрушення. На підставі даних з хімічних зрушень метильних груп і враховуючи зрушення (0,4 м. ч.) метиленових кільцевих протонів у бік слабких полів порівняно з метильними групами, можна було очікувати для протонів *a* в структурі XV хімічне зрушення близько 3,5 м. ч., а в структурі XVI—близько 3,0 м. ч. В дійсності, в ПМР-спектрі протони *a* дають смугу з тонкою структурою з центром при 3,47 м. ч. Отже, продукт має будову XV.

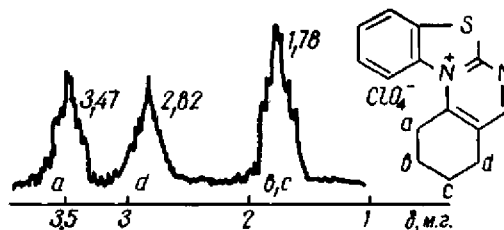


Рис. 4.

Напрямок реакції конденсації солей 2-амінотіазолів з несиметричними β -дикетонами залежить від багатьох факторів: структури β -дикетону, структури й основності амінотіазолу, умов реакції конденсації. Співвідношення утворюваних ізомерів при виділенні та очищенні може змінюватися, і тому його слід вимірювати в сирому продукті конденсації.

В цій роботі ми не робимо узагальнень відносно перебігу даної реакції, а лише показуємо можливість визначення будови та співвідношення ізомерів методом протонного магнітного резонансу.

УФ-спектри визначали на приладі СФ-4А. Концентрація $1 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л. Спектри ПМР визначали на приладі Varian A-60 в розчині трифтороцтової кислоти. Хімічні зрушення наведено в шкалі δ у відношенні до ТМС.

7-Метил-5-етилтіазоло[3,2-*a*]піримідиній перхлорат (III). Суміш 2 г (0,01 моля) перхлорату 2-амінотіазолу, 2 мл пропіонілацетону і 2 мл етанолу кип'ятили 6 год. Осад, що випав, після охолодження відокремлювали. Вихід 2,58 г (93%). Т. пл. 207–208° (з метанолу). Спектр ПМР наведено на рис. 1.

Знайдено, %: S 11,5. $C_9H_{11}ClN_2O_4S$. Обчислено, %: S 11,5.

7-Метил-5-фенілтіазоло[3,2-*a*]піримідиній перхлорат (V) одержано аналогічно з 3 г (0,015 моля) перхлорату 2-амінотіазолу, 2,5 г (0,0154 моля) бензоїлацетону і 4 мл етанолу. Вихід 2,52 г (52%). Т. пл. 204–205°. УФ λ_{max} (lg ϵ) 238 (4,19), 258 (4,04), 314 (4,05) ПМР: метильна група 2,65 м. ч.

Знайдено, %: S 9,7. $C_{13}H_{11}ClN_2O_4S$. Обчислено, %: S 9,8.

5-Метил-3,7-дифенілтіазоло[3,2-*a*]піримідиній перхлорат (VI) одержано аналогічно з 2,8 г (0,01 моля) перхлорату 2-аміно-4-фенілтіазолу, 2 г (0,12 моля) бензоїлацетону, 5 мл етанолу. Вихід 0,7 г (17,5%). УФ λ_{max} (lg ϵ) 234 (4,25), 275 (4,16), 318 (4,25), 39 (4,27). Спектр ПМР наведено на рис. 2.

Знайдено, %: S 7,8. $C_{19}H_{15}ClN_2O_4S$. Обчислено, %: S 7,8.

2-Метил-4-етилпіримідо[2,1-в бензтіазолій перхлорат (VIII) та 4-метил-2-етилпіримідо[2,1-в бензтіазолій перхлорат (IX). Одержано аналогічно з 2,5 г (0,01 моля) перхлорату 2-амінобензтіазолу, 2 мл пропіонілацетону і 2 мл етанолу. Час кип'ятіння 1,5 год. Вихід сирої солі 2,55 г (78%). Після однієї перекристалізації з метанолу продукт є сумішшю ізомерів. Спектри ПМР наведено на рис. 3.

Знайдено, %: S 9,6. $C_{13}H_{13}ClN_2ClO_4S$. Обчислено, %: S 9,7.

2-Метил-4-етоксипіримідо[2,1-в бензтіазолій перхлорат (X) та 4-метил-2-етоксипіримідо[2,1-в бензтіазолій перхлорат (XI) одержано аналогічно III з 2,5 г (0,01 моля) перхлорату 2-амінобензтіазолу, 3 мл 1-етоксіяцетил-ацетону і 5 мл етанолу. Час кип'ятіння 3 год. Вихід 2,57 г (72%). Після однієї перекристалізації з метанолу продукт є сумішшю ізомерів. Спектри ПМР подано на рис. 3.

Знайдено, %: S 8,9. $C_{14}H_{15}ClN_2O_3S$. Обчислено, %: S 8,9.

4-Метил-2-фенілпіримідо[2,1-в бензтіазолій перхлорат (XIII). Суміш 2,5 г (0,01 моля) перхлорату 2-амінобензтіазолу і 2 г (0,12 моля) бензоїлацетону нагрівали при 145—150° протягом 2,5 год. Після охолодження продукт відмивали ефіром. Вихід 3,7 г (98%). Т. пл. 256—257° (з метанолу). УФ $\lambda_{\max}$ (lg e) 256 (4,10), 275 (4,12), 336 (4,38). ПМР: метильна група при 3,1 м. ч.

Знайдено, %: S 8,2. $C_{17}H_{15}ClN_2O_4S$. Обчислено, %: S 8,5.

2,3-Диметил-4-фенілпіримідо[2,1-в бензтіазолій перхлорат (XIV). Суміш 2,5 г (0,01 моля) перхлорату 2-амінобензтіазолу і 2,3 мл метилбензолацетону нагрівали при 180—185° протягом 2,5 год. Після охолодження осад, що винув, відокремлювали. Вихід 3,7 г (95%). Т. пл. 265° (з метанолу). УФ $\lambda_{\max}$ (lg e) 218 (4,16), 299 (3,56), 335 (3,83). ПМР: метильні групи 2,0 м. ч., 2,63 м. ч.

Знайдено, %: S 8,2. $C_{18}H_{15}ClN_2O_4S$. Обчислено, %: S 8,2.

3,4-Тетраметиленпіримідо[2,1-в бензтіазолій перхлорат (XV). Суміш 1,25 г (0,005 моля) перхлорату 2-амінобензтіазолу і 0,61 г (0,005 моля) 2-оксиметиленициклогексанону нагрівали при 110—120° протягом 1 год. Затвердлий продукт після охолодження промили метанолом. Вихід 1,6 г (95%). Т. пл. 255,5—256° (з метанолу). УФ $\lambda_{\max}$ (lg e) 251 (4,06), 346 (4,41). Спектри ПМР наведено на рис. 4.

Знайдено, %: S 9,3. $C_{14}H_{13}ClN_2O_4S$. Обчислено, %: S 9,4.

ЛІТЕРАТУРА

1. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хім. ж., **36**, 483 (1970).
2. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хім. ж., **37** (1971).

Київський технологічний інститут
харчової промисловості
Київський державний університет
ім. Т. Г. Шевченка

Надійшла
19 червня 1969 р.