

# КОНДЕНСАЦИЯ СОЛЕЙ 2-АМИНОТИАЗОЛА И ЕГО БЕНЗОПРОИЗВОДНЫХ С ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

© 2021 г. С. И. Шульга\*, Н. В. Симурова, О. С. Шульга

Национальный университет пищевых технологий, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 68

\*e-mail: shulgasi2015@gmail.com

Поступила в редакцию 10.11.2020 г.

После доработки 26.11.2020 г.

Принята к публикации 29.11.2020 г.

При конденсации перхлоратов 2-аминотиазолов и их бензопроизводных с трифторацетилацетоном в уксусной кислоте образуются соответствующие тиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевые, пиримидо[2,1-*b*]-бензотиазольные и пиримидо[2,1-*b*]нафто[2,1-*d*]тиазольные соли. Определено направление реакции, установлено, что образуется один изомер с трифторметильной группой в  $\gamma$ -положении к мостиковому атому азота. Строение синтезированных веществ подтверждено ПМР спектрами и данными элементного анализа.

**Ключевые слова:** 2-аминотиазол, бензопроизводные, трифторацетилацетон, тиазоло[3,2-*a*]пиримидин, спектры ПМР, мостиковый азот

**DOI:** 10.31857/S051474922103006X

## ВВЕДЕНИЕ

Конденсированные соединения с мостиковым атомом азота составляют большую группу гетероциклов. Химия этих соединений продолжает интенсивно изучаться и развиваться.

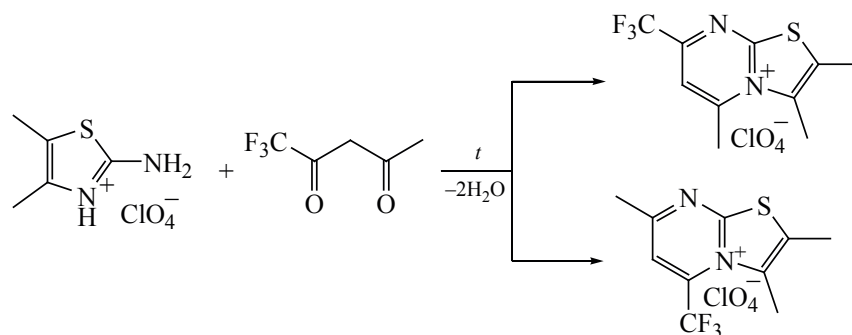
Тиазольное и пиримидиновое кольца входят в состав многих важных природных и синтетических биологически активных веществ как отдельно (нуклеиновые кислоты, коферменты, пенициллин), так и комбинированно: с изолированными кольцами (витамин В<sub>1</sub>) и в виде конденсированной тиазоло[3,2-*a*]пиримидиновой системы (тиохром). Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидина и его бензоаналоги имеют практическое значение. Производные этого класса относятся к фармацевтически перспективным системам. Описаны соединения, обладающие фармакологической активностью, в частности противоопухолевой, анальгетической, гипотензивной, бактерицидной [1], при этом их существенное преимущество заключается в невысокой токсичности. Использование

$\beta$ -дикетонных для синтеза производных пиридина известно давно. Гуанидин, мочевины, тиомочевина и амидины с  $\beta$ -дикетонами образуют неконденсированные пиримидины, что было показано еще в конце XIX века. В начале XX века были синтезированы и конденсированные пиримидины с мостиковым атомом азота.

Для синтеза производных пиридина [2, 3] использовали  $\alpha$ -аминопроизводные с ограниченным набором гетероциклов, имеющих в цикле группу NH, то есть имидазолы, триазолы, тетразолы, индолы.

Предложенный метод [4] синтеза конденсированных пиримидиновых соединений с четвертичным мостиковым атомом азота заключается в конденсации протонной соли  $\alpha$ -аминопроизводного азотистого гетероцикла с  $\beta$ -дикетонами,  $\beta$ -дикетоальдегидами и другими 1,3-бифункциональными карбонильными соединениями. Этот универсальный метод синтеза пиримидиниевых соединений позволяет к любому азотистому гетероциклу присоединить пиримидиновый цикл.

Схема 1



Целью нашего исследования было получение тиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевых, пиримидо[2,1-*b*]-бензотиазольевых и пиримидо[2,1-*b*]нафто[2,1-*d*]-тиазольевых солей.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе в качестве  $\beta$ -дикарбонильного соединения использован трифторацетилацетон. В результате реакции конденсации трифторацетилацетона с перхлоратами 2-аминотиазола и их бензоаналогами синтезированы тиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевые, пиримидо[2,1-*b*]бензотиазольевые и пиримидо[2,1-*b*]нафто[2,1-*d*]тиазольевые соли с трифторметильной группой в пиримидиновом цикле (схема 1).

В данном случае представленная конденсация может привести к образованию изомерных продуктов (схема 1). Как правило, в результате реакции с несимметричными кетонами образуются смеси изомерных солей, хотя в отдельных случаях в сыром продукте конденсации содержится только один изомер.

Направление реакции определяется пространственными и электронными факторами, а также основностью соответствующего аминотиазола и условиями проведения. В данном случае

реакция проходит стереоселективно, в реакционной массе присутствует только один из возможных изомеров. Это можно было предвидеть, поскольку сильный отрицательный индуктивный эффект группы  $\text{CF}_3$  существенно уменьшает частичный отрицательный заряд на  $\alpha$ -карбонильной группе по отношению к трифторметильной группе. Таким образом,  $\gamma$ -карбонильная группа – более электрофильна и поэтому активнее реагирует с водородом аммонийного мостикового атома азота, что и приводит к образованию лишь одного изомера с метильной группой в  $\alpha$ -положении к мостиковому атому азота.

Установление направления реакции и строения продуктов конденсации проводили с помощью метода ПМР [5]. Прежде всего использовали отличие величин химического сдвига метильных групп пиримидинового кольца (рис. 1), которые находятся в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -положениях к мостиковому атому азота. Модельными соединениями с известными величинами химических сдвигов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -метильных групп были тиазолопиримидиниевые соли, полученные ранее при реакции 2-аминотиазола и его бензоаналогов с симметричными  $\beta$ -дикетонами, а именно ацетилацетоном [6].

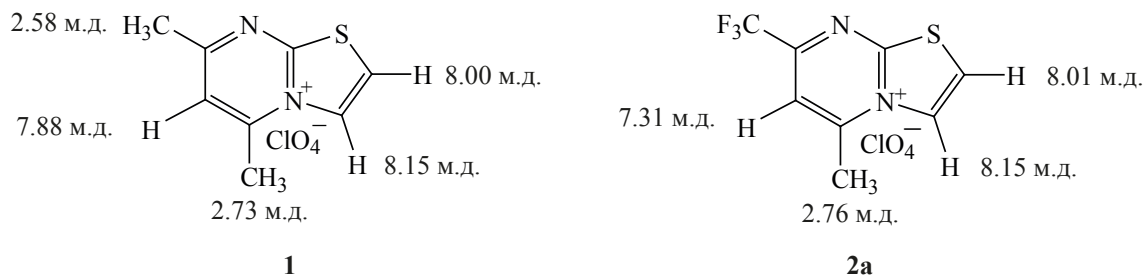


Рис. 1. Сравнение величин химических сдвигов метильных групп

При сравнении химических сдвигов метильных групп продуктов **1** и **2a** видно, что значения химических сдвигов  $\alpha$ -метильных групп в соединениях **1** и **2a** практически одинаковы (2.73, 2.76 м.д.), что подтверждает направление реакции, а именно при конденсации перхлората 2-аминотиазола с трифторацетилацетоном образуется продукт конденсации с метильной группой в  $\alpha$ -положении к мостиковому атому азота.

Кроме того, в спектре продукта **1** имеются два дублета при 8.03 и 8.15 м.д., а в спектре продукта **2a** – два дублета при 8.01 и 8.15 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 5.0 Гц. В спектрах продуктов **2a–j** сигналы  $\alpha$ -метильной группы лежат при 2.04, 2.06, 2.05, 2.05, 2.06, 2.05, 1.97 м.д. соответственно. Такое значение диамагнитного смещения происходит в результате экранирующего действия фенила, который находится в положении 3, на метильную группу пиримидинового кольца в положении 5, что также подтверждает расположение метильной группы в  $\alpha$ -положении к мостиковому атому азота.

Таким образом, спектры ПМР четко и надежно позволяют установить строение изомерных солей.

Полученные тиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевые соли и их бензопроизводные легко образуют цианиновые красители с участием  $\alpha$ -метильной группы пиримидинового кольца.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Varian-300 (рабочая частота 300 МГц) в растворе  $\text{DMSO-}d_6$ , внутренний стандарт – ТМС.

Синтезированные вещества при конденсации перхлоратов 2-аминотиазолов и их бензаналогов представлены общими формулами **2**, **3**, **4** на рис. 2. Исходные 2-аминотиазолы, использованные для конденсации, получены по известным из литературы методикам. В частности, 2-аминотиазол получен из тиомочевины и продукта хлорирования этилового спирта [7], а 4-метил-, 4,5-диметил-, 4-фенил-2-аминотиазолы получены из тиомочевины и соответствующих кетонов по методу Кинга [8]. Производные 2-амино-4-*n*-R-фенилтиазолы ( $\text{R} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{OCH}_3$ ) синтезированы из тиомочевины и соответствующих ацетофенолов [11], а 2-амино-4,5-дифенилтиазол получен по методу [10].

2-Аминобензотиазол и его 6-бромпроизводное синтезированы циклизацией монофенилтиомочевины бромом (по Гургершоффу) [11]. Остальные 6-замещенные 2-аминобензотиазолы получены взаимодействием *para*-замещенных анилинов с роданидом аммония в присутствии двуххлористой меди (метод Кауфана): 6-хлор-, 6-метил-, 6-метокси-, 6-нитро- [12].

2-Аминонафто[2,1-*d'*]тиазол синтезирован из  $\beta$ -нафтиламина по методу Кауфмана [12].

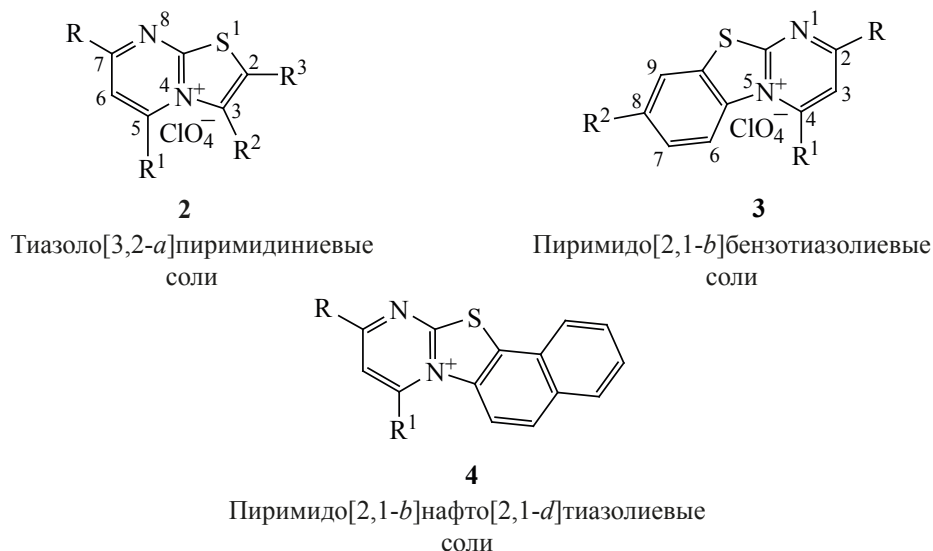


Рис. 2. Общие формулы **2**, **3**, **4** синтезированных продуктов

Трифторацетилацетон получили двухстадийным синтезом [13].

**5-Метил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2а).** Смесь 3.99 г (0.02 моль) перхлората 2-аминотиазола и 3.85 г (0.025 моль) трифторацетилацетона нагревают при 135–140°C в течении 1.5–2 ч. При охлаждении до комнатной температуры выпадает осадок. Фильтруют, промывают спиртом, эфиром и кристаллизуют из спирта. Выход 4.90 г (77%), т.пл. 222–223°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.76 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.51 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 8.01 д (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ,  $J$  5.0 Гц), 8.15 д (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ,  $J$  5.0 Гц). Найдено, %: C 30.23; H 2.03; S 10.23.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 30.14; H 1.88; S 10.05.

**3,5-Диметил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2b).** Синтезировали аналогично предыдущему из 4.27 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4-метилтиазола и 3.85 г (0.025 моль) трифторацетилацетона. Выход 6.22 г (93%), т.пл. 219–220°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.66 с (3H,  $\text{CH}_3$ , тiaz.), 2.83 с (3H,  $\text{CH}_3$ , пир.), 7.24 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.38 с (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ). Найдено, %: C 32.63; H 2.32; S 9.77.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 32.48; H 2.40; S 9.62.

**5-Метил-3-фенил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2с).** Синтезировали аналогично из 5.51 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4-фенилтиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 6.82 г (87%), т.пл. 267°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.04 с (3H,  $\text{CH}_3$ , пир.), 7.25 с (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.37 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.54 с (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ). Найдено, %: C 42.67; H 2.73; S 8.33.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 42.58; H 2.59; S 8.83.

**5-Метил-3-*пара*-хлорфенил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2d).** Синтезировали аналогично предыдущему из 6.2 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4-*пара*-хлорфенилтиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 6.54 г (84%), т.пл. 234–235°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.06 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.23 с (4H, *n*- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ), 7.38 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.65 с (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ). Найдено, %: C 39.70; H 2.37; S 7.78.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 39.53; H 2.12; S 7.53.

**5-Метил-3-*пара*-бромфенил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2е).** Синтезировали аналогично предыдущему из 7.09 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4-*пара*-бромфенилтиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 8.05 г (85%), т.пл. > 305°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.05 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.21 с (4H, *n*- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ ), 7.36 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.62 с (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ). Найдено, %: C 35.68; H 2.07; S 6.93.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 35.48; H 1.90; S 6.76.

**5-Метил-3-*пара*-толил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2f).** Синтезировали аналогично предыдущему из 5.79 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4-*пара*-толилтиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 7.60 г (93%), т.пл. 276°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.05 с (3H,  $\text{CH}_3$  пир.), 2.12 с (3H,  $\text{CH}_3$ , толил.), 7.10 с (4H, *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.18 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.56 с (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ). Найдено, %: C 44.23; H 3.17; S 8.01.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 44.06; H 2.94; S 7.83.

**5-Метил-4-*пара*-метоксифенил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2g).** Синтезировали аналогично предыдущему из 6.11 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4-*пара*-метоксифенилтиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 7.39 г (87%), т.пл. 276–267°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.06 с (3H,  $\text{CH}_3$ , пир.), 3.57 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.35 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.31 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.55 с (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ). Найдено, %: C 42.27; H 2.93; S 7.41.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 42.40; H 2.82; S 7.57.

**5-Метил-3-*пара*-этилфенил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2h).** Синтезировали аналогично предыдущему из 6.07 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4-*пара*-этилфенилтиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 7.01 г (83%), т.пл. 248–249°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.95 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.0 Гц), 2.05 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.43 к (1H,  $J$  7.0 Гц), 7.11 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.15 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.53 с (1H,  $\text{H}_{\text{тиаз}}$ ). Найдено, %: C 45.61; H 3.20; S 7.43.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 45.44; H 3.31; S 7.57.

**2,3,5-Триметил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2i).** Син-

тезировали аналогично предыдущему из 4.55 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4,5-диметилтиазола и 3.85 г (0.025 моль) трифторацетилацетона. Выход 4.50 г (65%), т.пл. 251–252°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.25 с (3H,  $\text{CH}_3$ , тiaz.), 2.57 с (3H,  $\text{CH}_3$ , тiaz.), 2.85 с (3H,  $\text{CH}_3$ , пир.), 7.22 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ). Найдено, %: C 34.52; H 2.97; S 8.14.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 34.65; H 2.90; S 9.23.

**5-Метил-2,3-дифенил-7-трифторметилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (2j).** Синтезировали аналогично предыдущему из 7.03 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-4,5-дифенилтиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 8.09 г (86%), т.пл. 261–262°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.97 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.87 с (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.10 с (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.27 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ). Найдено, %: C 51.14; H 2.82; S 6.97.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 51.00; H 2.97; S 6.80.

**4-Метил-2-трифторметилпиримидо[2,1-*b*]-бензотиазольный перхлорат (3a).** Смесь спиртового раствора 4.99 г (0.02 моль) перхлората 2-аминобензотиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона кипятили 2.5–3 ч. После охлаждения до комнатной температуры осадок, выпавший при кипячении, отфильтровали, промывали спиртом, эфиром. Дополнительное количество продукта выделяли из фильтрата эфиром. Кристаллизовали из этанола. Выход 6.48 г (95%), т.пл. 248–249°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.05 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.55 д (2H,  $J$  9.0 Гц), 7.27 к (2H,  $J$  9.0 Гц), 7.44 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ). Найдено, %: C 38.89; H 2.37; S 8.53.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 39.07; H 2.17; S 8.69.

**4-Метил-2-трифторметил-8-бромпиримидо[2,1-*b*]бензотиазольный перхлорат (3b).** Синтезировали аналогично предыдущему из 6.57 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-6-бромбензотиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 8.50 г (95%), т.пл. 297°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.03 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.46 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.69 к (1H,  $J$  9.0 Гц), 8.03 с (1H,  $\text{H}_{\text{бенз}}$ ), 8.16 д (1H,  $J$  9.0 Гц). Найдено, %: C 32.03; H 1.70; S 7.02.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrF}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 32.18; H 1.56; S 7.15.

**4-Метил-2-трифторметил-8-метоксипиримидо[2,1-*b*]бензотиазольный перхлорат (3c).** Син-

тезировали аналогично предыдущему из 5.59 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-6-метоксибензотиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 7.79 г (97%), т.пл. 288°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.97 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.65 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.13 к (1H,  $J$  9.0 Гц), 7.27 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.36 д (1H,  $J$  2.0 Гц), 8.14 (1H,  $J$  9.0 Гц). Найдено, %: C 39.02; H 2.32; S 8.21.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 39.14; H 2.51; S 8.03.

**4-Метил-2-трифторметил-8-хлорпиримидо[2,1-*b*]бензотиазольный перхлорат (3d).** Синтезировали аналогично предыдущему из 5.68 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-6-хлорбензотиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 7.74 г (96%), т.пл. 284°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.02 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.37 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.47 к (1H,  $J$  9.0 Гц), 7.76 д (1H,  $J$  3.0 Гц), 8.17 д (1H,  $J$  9.0 Гц). Найдено, %: C 35.62; H 1.82; S 7.83.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 35.73; H 1.74; S 7.94.

**4,8-Диметил-2-трифторметилпиримидо[2,1-*b*]бензотиазольный перхлорат (3e).** Синтезировали аналогично предыдущему из 5.27 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-6-метилбензотиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 7.41 г (97%), т.пл. 278°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.28 с (3H,  $\text{CH}_3$ , бенз.), 3.05 с (3H,  $\text{CH}_3$ , пир.), 7.41 к (1H,  $J$  9.0 Гц), 7.42 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.67 д (1H,  $J$  3.0 Гц), 8.19 д (1H,  $J$  10.0 Гц). Найдено, %: C 40.92; H 2.50; S 8.21.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 40.78; H 2.61; S 8.21.

**4-Метил-2-фторметил-8-нитропиримидо[2,1-*b*]бензотиазольный перхлорат (3f).** Синтезировали аналогично предыдущему из 5.89 г (0.02 моль) перхлората 2-амино-6-нитробензотиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона. Выход 6.37 г (77%), т.пл. 293°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.06 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.17 к (1H,  $J$  9.0 Гц), 7.45 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 7.72 д (1H,  $J$  3.0 Гц), 8.15 д (1H,  $J$  9.0 Гц). Найдено, %: C 34.65; H 1.80; S 7.83.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_3\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 34.82; H 1.69; S 7.83.

**8-Метил-10-трифторметилпиримидо[2,1-*b*]-нафто[2,1-*d*]тиазольный перхлорат (4a).** Синтезировали аналогично предыдущему из 5.99 г (0.02 моль) перхлората 2-аминонафто[2,1-*d*]тиазола и 4.62 г (0.03 моль) трифторацетилацетона.



Выход 8.11 г (97%), т.пл. 271°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.09 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.38 с (1H,  $\text{H}_{\text{пир}}$ ), 8.19 д (6H,  $\text{H}_{\text{нафт}}$ ,  $J$  9.0 Гц). Найдено, %: С 45.77; Н 2.31; S 7.77.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 45.88; Н 2.39; S 7.71.

### ВЫВОДЫ

Целью представленной работы было получение тиазолопиримидиниевых солей с трифторметильной группой в пиримидиновом цикле для изучения ее влияния на биологическую активность полученных соединений, а также на длину волн поглощения цианиновых красителей, полученных из синтезированных солей, что является продолжением работы в настоящее время. В результате данного исследования конденсацией перхлоратов 2-аминотиазолов и их бензопроизводных с трифторацетилацетоном синтезированы неизвестные ранее тиазоло[3,2-*a*]-пиримидиниевые соли с трифторметильной группой в  $\gamma$ -положении к мостиковому атому азота. Строение всех полученных веществ подтверждено ПМР спектроскопией, а их состав – данными элементного анализа.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahmoud M.R., El-Ziaty A.K., Hussein A.M. *Synth. Commun.* **2013**, 5, 961–978. doi 10.1080/00397911.2011.615445

2. Dyachenko I.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 1584–1586. doi 10.1134/S1070428015110111
3. Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Горбунов В.И. А.С. 236474 (**1967**). СССР. Б.И. **1969**, № 7.
4. Чуйгук В.А. А.С. 350793 (**1968**). СССР. Б.И. 1972, № 27.
5. Шульга С.И., Шульга О.С. *Укр. хим. ж.* **2017**, 83, 23–29. [Shulga S.I., Shulga O.S. *Ukr. Khim. Zh.* **2017**, 83, 23–29.]
6. Шульга С.И. Дис. ... канд. хим. наук. Киев. **1973**.
7. Постовский И.Я., Хмелевский В.И., Беднягина Н.П. *Приклад. хим.* **1944**, 17, 65–70. [Postovskij I.Ya., Khmelevskij V.I., Bednyagina N.P. *Priklad. Khim.* **1944**, 17, 65–70.]
8. Dodson R.M., King L.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 2242–2243. doi 10.1021/ja01228a059
9. Vernin G., Metzger J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 11, 2498–2501.
10. Kopp M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 17, 582–588.
11. Дроздов Н.С. *ЖОрХ.* **1937**, 7, 1670–1674.
12. Матвеев Л.Г., Шаповал Н.А., Чалых С.Н., Царев Н.В., Блинов В.С. А.С. 1373706 (**1986**). СССР. Б.И. 1988, № 6.
13. Куратов Н.В., Викулов Е.С., Жарикова К.В. *Вестн. НГУ.* **2018**, 51, 135–139.

## 2-Aminothiazole Salts Condensation and its Benzoderivatives with Trifluoroacetylacetone

S. I. Shulga\*, N. V. Simurova, and O. S. Shulga

*National University of Food Technologies, ul. Vladimirskaya, 68, Kiev, 01601 Ukraine*

*\*e-mail: shulgasi2015@gmail.com*

Received November 10, 2020; revised November 26, 2020; accepted November 29, 2020

The condensation of the perchloric acid salts of 2-aminothiazoles and their benzene derivatives with trifluoroacetylacetone in acetic acid gives the corresponding thiazolo[3,2-*a*]pyrimidinium, pyrimido[2,1-*b*]benzothiazole and pyrimido[2,1-*b*]naphtho[2,1-*d*]thiazolium salts. The direction of the reaction is determined. One isomer is formed with a trifluoromethyl group in the  $\gamma$ -position to the bridging nitrogen atom. The structure of the synthesized substances was confirmed by PMR spectra and elemental analysis.

**Keywords:** 2-aminothiazole, benzoderivatives, trifluoroacetylacetone, thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine, NMR spectra, bridging nitrogen