

Спектр ПМР IIж.

перекристаллизации в чистом виде выделен первый изомер.

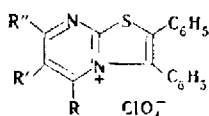
Вторым фактором спектров ПМР, позволяющим установить структуру полученных соединений, является характер сигнала фенила пиримидинового кольца<sup>4</sup>. Фенил в положении 5 проявляется на спектре в виде одного пика, в положении 7 дает две группы сигналов с соотношением интенсивностей 2:3, что объясняется влиянием соседнего атома азота. В Пд сигнал пиримидинового фенила не расщеплен, что подтверждает его нахождение в положении 5.

Третий фактор спектров ПМР, который мы использовали для установления структуры продуктов реакции, — это константы спин-спинового взаимодействия между атомами водорода 5 и 6, 7 и 6 пиримидинового кольца<sup>5</sup>. Так же как в других аналогичных солях  $J_{H_5H_6} = 7$  гц,  $J_{H_5H_7} = 5$  гц. В отсутствие фенила в положении 3  $\delta_{H_5} > \delta_{H_7}$ , а в нашем случае, наоборот,  $\delta_{H_7} > \delta_{H_5}$ , что также объясняется экранированием протона в положении 5 фенилом.

1,1,3,3-Тетраэтоксипропан реагирует с I с образованием IIж. На рисунке показан его ПМР спектр; протоны 5 и 7 пиримидина дают теоретическую картину АВХ-типа (АВ-часть), причем  $J_{H_5H_6} = 7$  гц, а  $J_{H_5H_7} = 5$  гц и  $\delta_{H_7} > \delta_{H_5}$ .

$\beta$ -Хлорвинилальдегиды реагируют с I в одном направлении, а именно с образованием II, незамещенных в  $\gamma$ -положении к мостиковому атому азота. Структуры этих солей также подтверждаются спектрами ПМР. В частности, вследствие экранирующего действия 3-фенильной группы

### 2,3-Дифенилтиазоло[3,2-а]пиримидиниевые соли II

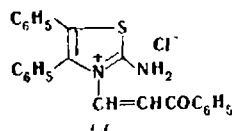


Соединение	R	R'	R''	Т. пл., °С	Растворитель для перекристаллизации	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
							S	N	S	N	
IIа	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	240—243	Этанол	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	7,75	—	7,69	—	86
IIб	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	188—189	Метанол	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	7,25	6,49	7,44	6,50	67
								6,54			
IIв	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClH <sub>3</sub>	230	Бутанол	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,98	6,63	7,20	6,30	69
								6,60			
IIг	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	262—263	Этанол	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,06	5,70	5,93	5,17	52
IIд	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	198—200	Бутанол	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,73	—	6,69	—	75
IIе	CH <sub>3</sub>	H	H	250—251	Этанол	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	8,19	7,10	7,95	7,10	34*
IIж	H	H	H	220—222	Метанол	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	8,40	7,47	8,24	7,20	79
IIз	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	170—171	Метанол	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	7,80	7,01	7,69	6,72	75
IIи	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	H	H	192—194	n-Пропанол	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	7,39	6,31	7,24	6,32	56

\* Выход смеси изомеров.

5-CH<sub>3</sub> имеет химический сдвиг 2,03 м. д., а δ<sub>5-CH<sub>3</sub></sub> = 2,25 м. д., вместо «нормальных» значений — 2,9—3,0 и 3,0—3,1 м. д. соответственно.

Полученные тиазолопиримидиниевые соли представлены в таблице. Четвертичные соли II с метильной или метиленовой группой в положениях 5 или 7 дают полиметиновые красители.



Реакция фенол-β-хлорвинилкетона с 2-амино-4,5-дифенилтиазолом (основанием) приводит к продукту IV, структура которого принята на основании аналогии с продуктами, полученными в<sup>6</sup>, а также на основании ИК спектра, в котором наблюдается двугорбая полоса в области 3300—3500 см<sup>-1</sup>, характерная для аминогруппы, а также пик при 1690 см<sup>-1</sup>, который мы приписываем ν<sub>с=о</sub>, сопряженной с положительно заряженным атомом азота.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр определен на приборе UR-20, в таблетках КВг. ПМР спектры записаны на приборе Varian A-60A в растворе трифторуксусной кислоты. Химические сдвиги определены в шкале δ по отношению к ГМДС.

**Конденсация I с β-дикетонами.** Смесь 4 ммол I и 4—8 ммол соответствующего β-дикетона нагревают при 120—140° в течение 30 мин. — 2 час. или кипятят в спиртовом растворе 1—2 часа. Затем продукт промывают метанолом и эфиром и перекристаллизовывают. При конденсации в спирте отделяют выпавшие после охлаждения кристаллы; добавочное количество выделяют из фильтрата осаждением эфиром. Реакцию I с 1-этоксиацетилацетоном проводят аналогично с 1 г (4 ммол) I, 9,6 мл (4,2 ммол) 1-этоксиацетилацетона и 3 мл метанола. Выход 0,9 г (69%). Продукт представляет собой смесь изомеров IIк и IIIк с соотношением 1 : 1 и с т. пл. 110—111° (метанол). Найдено: S 7,07%. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено: S 7,20%.

**Конденсация I с β-хлорвинилальдегидами.** Смесь 4 ммол I, 6 ммол соответствующего β-хлорвинилальдегида и 3 мл метанола нагревают на водяной бане 10—20 мин. По охлаждении отделяют выделившийся продукт реакции, промывают эфиром и перекристаллизовывают.

Продукт IIe получен по<sup>5</sup>.

**2,3-Дифенилтиазоло[3,2-а]пиримидинийперхлорат (IIж).** Смесь 1 г (3 ммол) I, 1,1 мл (5 ммол) 1,1,3,3-тетраэтоксипропана и 3 мл этанола нагревают на водяной бане. Через 5 мин. выпадает продукт реакции. По охлаждении продукт отделяют, промывают эфиром и перекристаллизовывают.

**2-Амино-4,5-дифенил-3-(3-фенилпропен-1-он-3-ил-1)тиазолийхлорид (IV).** Смесь спиртового раствора 1,77 г (7 ммол) 2-амино-4,5-дифенилтиазола и 3 мл (1,8 ммол) фенол-β-хлорвинилкетона кипятят 1 час. По охлаждении выделившийся осадок отделяют и промывают эфиром. Выход 1,17 г (49%). Т. пл. 156—157° (смесь этилацетата с метанолом). Найдено: S 7,99%. C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено: S 7,65%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. журн., 1970, 36, 483.
2. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. журн., 1971, 37, 257.
3. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. журн., 1971, 37, 350.
4. A. Le Berre, C. Renault, Bull. soc. chim. France, 1969, 3139.
5. L. W. Werbel, A. Curry, E. F. Elslager, C. A. Hess, M. P. Hutt, C. Gongstron, J. Heterocycl. Chem., 1969, 6, 787.
6. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, ХГС, 1972, 632.
7. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, ДАН, 1958, 118, 297.