УДК 547.789.6+547.859.3

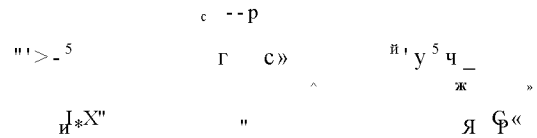
ТИАЗОЛ0(3,2-а)ПИРИМИДИНИЕВЫЕ СОЛИ. СИНТЕЗ ИЗ СОЛЕЙ а-АМИНОТИАЗОЛОВ И СИММЕТРИЧНЫХ р-ДИКЕТОНОВ

С. И. Шульга, В. А. Чуйгук

Известно два типа производных систем тиазоло(3,2-а) пиримидина: кетопроизводные и ониевые соли. Первые известны давно; их получают конденсацией а-аминотиазолов с производными р-кетокислот [1]. Соединения второго типа синтезированы недавно из 2-меркаптопиримидинов и а-галогенкетонов в две стадии; получено 5 солей этого типа (I) [2].

i

В настоящей работе разработан предложенный ранее способ получения конденсированных пиримидиниевых солей для синтеза тиазолопиримидиниевых солей конденсацией простых солей а-аминотиазолов с р-дикетонами. Общая схема реакции следующая:



В работе использовали простые соли (галогенводородные и в особенности перхлораты) а-аминотиазолов, -бензтиазолов, -нафто(2, 1-Й?) тиазола и -тиазолина-2. В качестве р-дикетонов применяли ацетилацетон, метил- и этилацетилацетоны и дибензоилметан. Синтез происходит

Таблица 1

Тиазоло[3,2-а]пиримидиниевые соли

Сій р-цдч?

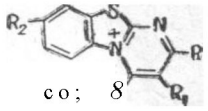
К,

Я	Яі		йз	Выход, %	Т. пл., °С	Формула	Б. % вычислено	Б. % найдено
CH_3	Н	Н	Н	85	218—219	$C_8H_9C1M_2O_48$	12,1	12,0
CH_3	CH_3	Н	Н	50	149—150	СдНцСіиД^	11,5	11,2
CH_3	Н	CH_3	Н	97	218—219	$C_9H_nCШ_2O_45$	11,5	11,2
CH_3	CH_3	CH_3	Н	39	173—174	$C_{10}H_{13}CM_2O_45$	10,9	10,7
CH_3	н	C_6H_5	Н	87	267	$C_{14}H_{13}C1Ш_2O_48$	9,7	9,6
CH_3*	н	гс-$C1C_6H_4$	Н	84	207—208	$C_{14}H_{12}C1M_28$	8,0	8,1
CH_3	Н	га-BrC_BH_4	Н	85	304	$C_{14}H_{12}BГCШ_2O_48$	7,6	7,7
CH_3	Н	я-$CH_3C_6H_4$	Н	92	276	$C_{15}H_{15}C1Ы_2O_48$	9,0	9,1
CH_3	Н	п-$OCH_3C_6H_4$	Н	87	257—258	$C_{15}H_{15}C1Ы_2O_58$	8,6	8,8
CH_3	Н	я-$C_2H_5C_6H_4$	Н	83	242—243	$C_{16}H_{17}C1Ы_2O_48$	8,7	8,6
C_6H_5	Н	н	н	62	268—270	$C_{18}H_{13}C1Ы_2O_45$	8,2	8,4
C_BH_5	Н	CH_3	Н	35	255—256	$C_{19}H_{15}C1Ы_2O_48$	8,0	7,9
C_BH_5	Н	л-$CH_3C_BH_4$	Н	26	270	$C_{25}H_{19}C1M_2O_48$	6,7	6,7
$C.H_{ж}$	Н	л-BrC_6H_4	Н	21	310—312	$C_{24}H_{1в}BrC1Г\backslash_2O_48$	5,9	5,9
CH_3*	Н	CH_3	CH_3	65	280—281	$C_{10}H_{13}Ш_25$	10,0	10,1
C_6H_5	Н	я-$OCH_3C_6H_4$	Н	56	281—282	$C_{25}H_{19}CBД_2O_65$	6,5	6,5
CH_3	Н	—CH2CH2CH2CH2—		92	247—248	$C_{12}H_{15}CШ_2O_48$	10,0	10,0

* Иодид.

Таблица 2

Пиримидо[2,1-6]бензтиазолиевые соли



со; 8

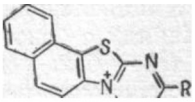
К	Ик		Выход, %	Т. пл., °С	формула	э, % вычислено	% найдено
CH_3	Н	Н	94	238—239	СиНцСШАБ	10,2	10,5
CH_3	Н	Br	95	291	$C_{12}H_{10}BrC1M_2O_48$	8,1	8,0
CH_3.	Н	OCH_3	97	281	$C_{13}H_{13}C1Ы_2O_58$	9,3	9,0
CH_3	Н	Cl	96	280	$C_{12}H_{10}C1_21Ч_2O_48$	9,2	9,4
CH_3	Н	CH_3	97	273	$C_{13}H_{13}CM_2O_48$	9,7	9,6
CH_3	Н	N0,	77	282	$C_{12}H_{10}C1Ы_3O_68$	8,9	8,9
CH_3	CH_3	Н	76	205—206	$C_{13}H_{13}CШ_2O_48$	9,8	9,7
CH_3	CH_3	OCH_3	89	248—249	$C_{14}H_{16}CШ_2O_68$	8,9	8,9
CH_3	C_2H_5	Br	82	262—263	$C_{14}H_{14}BГCM_2O_48$	7,6	7,7
$C.H_5$	Н	Н	66	260	$C_{22}H_{15}C1Ы_2O_48$	7,3	7,2
C_6H_5	Н	Br	44	285—286	$C_{22}H_{14}BГC1M_2O_48$	6,2	6,2
C_6H_5	Н	OCH_3	46	295	$C_{23}H_{17}C1Ы_2O_68$	6,8	6,8
CH_3	C_2H_5	Н	80	243—245	$C_{14}H_{15}CШ_2O_48$	9,3	9,1
C_6H_5	Н	CH_3	33	261—262	$C_{23}H_{17}CШ_2O_48$	7,1	7,0

быстро и с хорошими выходами при нагревании компонентов без растворителя или в спиртовом растворе. Продукты реакции — бесцветные кристаллические вещества — дают в обычных условиях полиметиновые красители, за исключением желтых производных дибензоилметана, которые красителей не образуют, так как не содержат активных металльных групп.

Синтезированные новые тиазоло(3,2-а)пиримидиниевые соли представлены в табл. 1—3.

Таблица 3

Пиримидо[2,1-6]нафто (2,1-с() тиазолиевые соли



сю; R R,

R	Ri	Выход, %	Т. пл., °С	Формула	S, %	
					вычислено	найдено
CH_3	H	97	260	$c_{16}h_{13}cin_2o_4s$	8,8	8,9
CH_3	CH_3	77	266—267	$c_{17}h_{15}cin_2o_4s$	8,5	8,3
CH_5	C_2H_5	64	238—240	$C_{18}H_{17}C1N_20_4S$	8,2	8,1
C_6H_5	H	21	299—300	$C_{2e}H_{17}ClN_20_4S$	6,6	6,6

Смесь 0,02 моля соли соответствующего а-аминотиазола и 0,03 моля ß-дикетона нагревали при 1-35—150° в течение 3—4 час. или кипятили в спиртовом растворе 3—6 час. Затем продукт промывали ацетоном или эфиром и кристаллизовали из метанола. При конденсации в спирте отделяли выпавшие после охлаждения кристаллы; добавочное количество продукта выделяли из фильтрата осаждением эфиром.

Обычно конденсация без растворителя происходит быстрее и с большим выходом. Можно проводить конденсацию при кипячении в спирте смеси соответствующего а-аминотиазола, ß-дикетона и кислоты (соляной или хлорной), но выход в этом случае меньше (~40%).

5,7-Диметил-2,3-дигидротиазоло(3,2-а)пиримидиний перхлорат. Смесь 3 *г* (0,015 моля) перхлората а-аминотиазолина-2, 3 *мл* (0,030 моля) ацетилацетона и 2 *м.л* этанола кипятили 6 час. После охлаждения высадили эфиром 3 *г* (71%) желтоватого продукта. Перекристаллизацией из метанола получены бесцветные иглы, т. пл. 237—238°

Найдено, %: S 12,3. CgHnC1N^S. Вычислено, %: S 12,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Mosby, Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms, N. Y.— London, 1961, стр. 779.
2. C. K. Bradsher, D.F.Lohr, J. Heterocyclic Chem., **4,** 74 (1967).

Киевский технологический институт
пищевой промышленности
Киевский государственный университет

Поступила
30 октября 1968 г.