

УДК 547.859

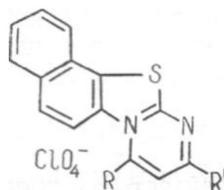
РЕАКЦИЯ СОЛЕЙ 2-АМИНОНАФТО(2,1-й?)ТИАЗОЛА  
С Р-ДИКЕТОНАМИ И МЕТИЛ-β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОМ

С. И. Шульга, В. А. Чуйжук

Авторы работы [1] конденсировали 2-аминонафто(2,1-й)тиазол с этиловым эфиром р-аминокротоновой кислоты. Ими было выделено кетопроизводное пиримидо(2,1-б)нафто(2,1-с?)тиазола. Ранее конденсацией хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-с?)тиазола с симметричными р-дикетонами [2] было получено несколько соответствующих пиримидонафто(2,1-б)тиазолиевых солей.

В настоящей работе описаны реакции названной соли с некоторыми несимметричными р-дикетонами и метил-р-хлорвинилкетонам.

При конденсации 2-аминонафто(2,1-с?)тиазола с метил-р-хлорвинилкетонам в присутствии хлорной кислоты образуется смесь изомерных солей  $1(K=CH_3, K'=H)$  и  $1(K=H, K'=CH_3)$  в соотношении 2:1, которые были выделены в чистом состоянии с помощью дробной перекристаллизации.



I

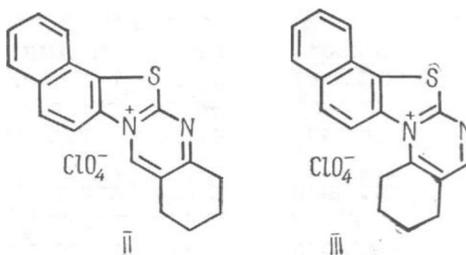
Определение изомеров проводили по ПМР-спектрам с использованием различия в химических сдвигах метальных групп в α- и γ-положениях к четвертичному атому азота, причем известно [3], что α-метильная группа находится в более слабых полях. Из спектров соли диметилпиримидонафто(2,1-б)тиазолия  $1(K=K'=CH_3)$  и 8,10-диметил-9-этилпиримидо(2,1-б)нафто(2,1-б)тиазолия, полученных ранее [2], видно, что метальные группы, находящиеся в α-положении к четвертичному атому азота, дают сигнал при 3,08 м. д., а в γ-положении — при 2,57 и 2,60 м. д. Метильная группа продукта I ( $K'=CH_3, K=H$ ) дает сигнал при 2,69 м. д., а метильная группа  $1(K'=H, K=CH_3)$  — при 3,18 м. д. В ПМР-спектре сырой соли I имеются пики 3,19 и 2,69 м. д. с соотношением интенсивностей 2:1.

Таким образом, 2-аминонафто(2,1-й)тиазол реагирует с метил-р-хлорвинилкетонам в присутствии хлорной кислоты с образованием двух изомерных пиримидиниевых солей, как это наблюдалось в ряду тиазола и бензтиазола [3], в отличие от незамещенного 2-аминопиридина, который, согласно [4], дает только одну соль.

Продукт конденсации хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-с?)тиазола с бензоилацетонам после двух перекристаллизаций является чистым изомером I ( $K=C_6H_5, K'=CH_3$ ). Его метильная группа дает сигнал при 2,62 м. д.

Продуктом реакции хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-б)тиазола с пропиоилацетонам и 1-этоксиацетилацетонам (после одной перекристаллизации) являются смеси изомеров I ( $K'=CH_3, K=CH_2CH_3$ ) и  $1(K'=CH_2CH_3, K=CH_3)$  (выделен в чистом виде) (1:5,5);  $1(H=CH_3, K'=CH_2OCH_2CH_3)$  и I ( $K=CH_2OCH_2CH_3, K'=CH_3$ ) (1:1).

При конденсации хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-с?)тиазола с 2-формилциклогексаноном можно было бы ожидать образования изомерных продуктов II и III. ПМР-спектр продукта конденсации позволяет однозначно установить, что в результате реакции выделена соль II. В этом спектре сигнал наименее экранированной метиленовой



группы находится в области 3,0 м. д. На основании спектров продуктов конденсации с пропионилацетоном для наименее экранированной группы в III следовало бы ожидать сигнал в области 3,5 м. д.

Соль III была получена позже в результате реакции между хлорнокислым 2-аминонафто(2,1-о)тиазолом и 2-хлор-1-формилциклогексаноном [5]. Она оказалась отличной от соли II; в частности, в ее ПМР-спектре наблюдается сигнал наименее экранированной группы при 3,50 м. д.

Сравнивая УФ-спектры продуктов I ( $K = K' = \text{CH}_3$ ) и I ( $K = \text{СбНб}$ ,  $K' = \text{СН}_3$ ), можно сделать вывод о том, что замена в  $\alpha$ -положении металлической группы на фенил сдвигает bathochromно длинноволновый максимум (на 26 нм). Такая же закономерность соблюдается для тиазоло(3,2-а)пиримидиния и пиримидо(2,1-6) бензтиазолия.

Все полученные пиримидонафто(2,1-с)тиазолиевые соли дают обычным образом полиметиновые красители благодаря активным металлическим или метиленовым группам в  $\alpha$ - и (или)  $\gamma$ -положениях к мостиковому атому азота.

УФ-спектры определены на приборе СФ-4А в этаноле. Концентрация —  $1 \cdot 10^{-4}$  г • моль/л. Спектры ПМР записаны на приборе Уапан А-60А и на ЛКМ-ЗНЮО в растворе трифторуксусной кислоты. Химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$  по отношению к ТМС.

10-Метилпиримидо(2,1-6)нафто(2,1-й)тиазолий перхлорат (I,  $K = \text{H}$ ,  $K' = \text{СН}_3$ ) и 8-метилпиримидо(2,1-6)нафто(2,1-й)тиазолий перхлорат (I,  $K = \text{СН}_3$ ,  $K' = \text{H}$ ) получены по [4] из 3 г (0,015 моля) 2-аминонафто(2,1-с)тиазола и 3,5 мл метил-3-хлорвинилкетона. Выход 2,9 г (56%). Методом дробной кристаллизации из метанола выделили 2 изомера I ( $K = \text{СН}_3$ ,  $K' = \text{H}$ )—0,6 г (21%). Т. пл. 236—238°. УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  (1 $\epsilon\epsilon$ ) 225 (4,43),  $\lambda_{\text{мин}}$  250 (4,15), 273 (4,11), 282 (4,23), 296 (4,16), 350 (4,25).

Найдено, %: 59,1.  $\text{C}^{\wedge}\text{H}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{JL}^{\wedge}\text{Z}$ . Вычислено, %: 59,1.

I ( $K = \text{H}$ ,  $K' = \text{СН}_3$ )—0,1 г (4%). Т. пл. 244°. УФ:  $K_{\text{мс}}$  (нм) (1 $\delta\epsilon$ ) 227 (4,21), 252 (4,26), 288 (3,95), 300 (4,05), 359 (4,19).

Найдено, %: 59,0.  $\text{C}^{\wedge}\text{H}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{A}^{\wedge}\text{S}$ . Вычислено, %: 59,1.

10-Метил-8-фенилпиримидо(2,1-6)нафто(2,1-й)тиазолий перхлорат (I,  $K = \text{СбНб}$ ,  $K' = \text{СН}_3$ ). Смесь 3 г (0,01 моля) хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-с)тиазола, 2 г (0,0123 моля) бензолацетона и 4 мл этанола кипятили 5 час. Выпавший осадок промыли спиртом и эфиром. Выход 3,65 г (86%)— Т. пл. 273—274° (с разл. из метанола). УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  (нм) (1 $\delta\epsilon$ ) 230 (4,22), 261 (4,42), 294 (3,96), 306 (3,97). ПМР: металлическая группа при 2,62 м. д.

Найдено, %: 57,8.  $\text{O}^{\wedge}\text{H}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{S}^{\wedge}\text{H}^{\wedge}\text{Z}$ . Вычислено, %: 57,5.

8-Метил-10-этилпиримидо(2,1-й)нафто(2,1-й)тиазолий перхлорат (I,  $K = \text{СН}_3$ ,  $K' = \text{СН}_2\text{СН}_3$ ) получен аналогично из 3 г (0,01 моля) хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-с)тиазола, 2 мл пропионилацетона и 4 мл этанола. Время нагревания 3 часа.

\* Перегиб.

Выход сырой соли 3,67 г (97%). После трех перекристаллизаций из метанола продукт является чистым изомером I ( $K=CH_3$ ,  $K'=CH_2CH_3$ ). Т. пл.  $262^\circ$  (с разл.). УФ:  $\lambda_{max}$  (нм) (1%) 229 (4,35), 242 (4,31), 274 (3,83), 286 (3,96), 298 (4,07), 340 (4,11).

Найдено, %: 5 8,3.  $C^{\wedge}N^{\wedge}SI^{\wedge}SiZ$ . Вычислено, %: 5 8,5.

Реакция хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-й)тиазола с 1-этоксиацетилацетоном. Проводили аналогично с 1,5 г (0,005 моля) хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-й)тиазола, 3 мл 1-этоксиацетилацетона и 5 мл этанола. Выход сырой соли 0,75 г (32%). После одной перекристаллизации из метанола продукт является смесью изомеров (1 : 1).

Найдено, %: 5 7,8.  $C^{\wedge}N^{\wedge}C^{\wedge}SH^{\wedge}O^{\wedge}BZ$ . Вычислено, %: 5 7,8.

9,10-Тетраметиленипиримидо(2,1-б)нафто(2,1-л)тиазолийперхлорат (II). Смесью 1,5 г (0,005 моля) хлорнокислого 2-аминонафто(2,1-й)тиазола и 0,6 г (0,005 моля) 2-формилциклогексана нагревали при  $110-120^\circ$  в течение 1 часа. Затвердевший продукт по охлаждению отмывали эфиром. Выход 1,83 г (95%). Т. пл.  $243^\circ$  (из воды). УФ:  $\lambda_{max}$  (нм) (1%) 266 (4,34), 295 (4,10), 325 (3,95), 364 (4,03).

Найдено, %: 5 8,2.  $C^{\wedge}N^{\wedge}a^{\wedge}I^{\wedge}SiZ$ . Вычислено, %: 5 8,2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Пакляк В. Рел;готу, Л. Сьет. 5ос., 551 (1951).
2. С. И. Шультга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. ж., 36, 483 (1970).
3. С. И. Шультга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. ж., (в печати).
4. А. И. Несмеянов, М. И. Рыбинская, ДАН, 118, 297 (1958).
5. С. И. Шультга, В. А. Чуйгук, Укр. хим. ж., 37, 257 (1971).

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

Поступила  
15 сентября 1969 г.