

3. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. Теория цветности полиметиновых красителей.— Успехи научной фотографии, 1984, 22, с. 55—65.
4. Мезоионные соединения с мостиковым атомом азота. 5. π -Электронное строение производных тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-оксида / Г. Г. Дядюша, Н. Н. Романов, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев.— Химия гетероциклических соединений, 1980, № 12, с. 1618—1623.
5. Мезоионные соединения с мостиковым атомом азота. 11. π -Электронное строение и спектры поглощения азааналогов тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-оксида / А. Д. Качковский, К. В. Федотов, Н. Н. Романов, А. И. Толмачев.— Там же, 1984, № 6, с. 769—771.
6. Влияние природы заместителя на положение, форму полос поглощения и сольватохромию мезоионных тиазоло[3,2-*a*]пиридинов / Н. Н. Романов, К. В. Федотов, А. А. Ищенко, А. И. Толмачев.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 857—861.
7. Мейсон С. Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул.— В кн.: Химия синтетических красителей. Т. III. / Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1974, с. 1817—1869.
8. Brooker L. G. S., Sprague R. H., Cressman H. W. J. Constitution 8. Absorption of unsymmetrical carbocyanines.— J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, N 11, p. 1889—1893.
9. Пиролоцианины. 12. Несимметричные пирило-2-цианины / М. А. Кудинова, Н. А. Деревянко, Г. Г. Дядюша и др.— Химия гетероциклических соединений, 1980, № 7, с. 903—908.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 11.07.84

УДК 547.796.5'854.1'778.4'859'789.6:542.951.8

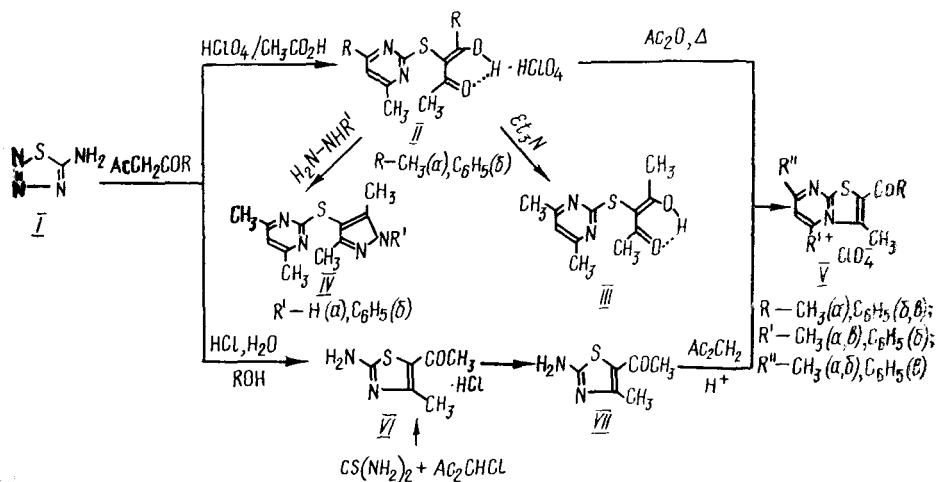
РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-АМИНО-1,2,3,4-ТИАТРИАЗОЛА В РЕАКЦИЯХ С 1,3-ДИКЕТОНАМИ

В. А. Чуйгук, К. Г. Назаренко

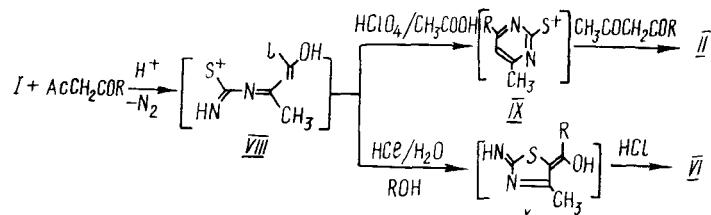
Для 5-амино-1,2,3,4-тиатриазола (I), полученного еще в конце прошлого века действием азотистой кислоты на тиосемикарбазид [1], характерны реакции с выделением молекулярного азота. Не составляют исключения и его реакции с 1,3-дикетонами в присутствии сильных кислот, приводящие с другими α -аминопроизводными азотистых гетероциклов к конденсированным пиридиниевым соединениям с общим атомом азота [2]. Как сообщалось в работе [3], при добавлении дикетона к раствору или суспензии аминотиатриазола в кислоте происходит выделение азота (1 моль из 1 моля амина) при комнатной температуре. При проведении реакции с ацетил- и бензоилацетонами в безводной смеси хлорной и уксусной кислот после выделения азота в осадок выпадают перхлораты сульфидов (II), один из которых (IIa) был превращен в соответствующее основание (III) действием триэтиламина. Структура соединений II и III согласуется с их ИК- и ПМР-спектрами. При действии на них гидразинов получены пиразолы (IV), а нагревание в уксусном ангидриде приводит к дегидратации с образованием тиазоло[3,2-*a*]пиридиниевых солей (V) аналогично известной циклизации 2-ацилтиопиридинов [4], причем соль Vb дает смесь изомеров Vb и Vb в соотношении 1 : 1 (по ИК- и ПМР-спектрам), которые в чистом виде не выделялись.

Реакция амина I с ацетилацетоном в водно-спиртовых растворах в присутствии соляной кислоты проходит следующим образом: после выделения азота образуется хлоргидрат 2-амино-5-ацетил-4-метилтиазола (VI), который при действии водного аммиака превращается в амин VII. После того, как состав и строение последнего были установлены на основании элементного анализа и ПМР- и ИК-спектров, он был получен встречным синтезом по известной методике из тиомочевины и 3-хлорацетилацетона [5]; естественно, что и его хлоргидрат оказался идентичным хлоргидрату VI. Нетрудно также было получить из амина VII и ацетилацетона по упомянутому ранее способу [2, 6] тиазоло[3,2-*a*]пиридиниевую соль, которая оказалась идентичной описанной выше соли Va. Таким образом, 2-ацилтиазоло[3,2-*a*]пиридиниевые соли V

могут быть получены из 5-амино-1,2,3,4-тиатриазола и 1,3-дикетонов двумя путями, каждый из которых состоит из двух раздельных стадий: по одному пути сначала образуется пиримидиновый цикл, к которому затем пристраивается тиазольный цикл; по другому, наоборот, к первоначально образующемуся тиазольному циклу добавляется пиримидиновый.



Учитывая изложенное и тот факт, что 5-амино-1,2,3,4-тиатриазол реагирует в кислой среде с выделением азота также с моноакарбонильными соединениями, например с бензальдегидом, можно предположить, что в реакции с дикетонами сначала образуется азометин, который в присутствии кислоты разлагается с выделением азота и образованием катиона VIII, а последний в зависимости от условий превращается либо в пиримидиновые соли II через катион IX, либо в тиазольную соль VI через соединение X.



Спектры ПМР записаны на приборе ZKR-60 в трифторуксусной кислоте и приведены в δ по отношению к ГМДС. ИК-спектры сняты на приборе «Specord IR-71» в таблетках КВг. 5-Амино-1,2,3,4-тиатриазол получен по известной методике [1] из хлоргидрата тиосемикарбазида и нитрита натрия и очищен переосаждением водой из раствора в ДМФА.

Перхлорат 4-гидрокси-3-[$(4,6$ -диметилпиримидинил-2)тио]пентен-3-она-2 (IIa). При смешивании 2,04 г (0,02 моль) соединения (I) с 10 мл безводного раствора хлорной кислоты в уксусной кислоте, содержащего 2 г (0,02 моль) HClO_4 , образуется раствор, из которого через 1—2 мин выпадает осадок. К суспензии прибавляли 5 мл (0,05 моль) ацетилацетона и смесь выдерживали при комнатной температуре 1,5 ч, периодически охлаждая холодной водой, причем выделялись пузырьки азота (0,02 моль) и образовывался раствор, который нагревали на водяной бане до 70° и охлаждали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали (2,0 г), к фильтрату прибавляли 15 мл эфира и получали еще 1,8 г продукта. Общий выход 56 %. Т. пл. 182—184° (с разл.) (из пропанола-2). ПМР: 2,05 (6H, с, 2- CH_3); 2,35 (6H, с, 4- и 6- CH_3); 7,00 (1H, с, 5-H) м. д. ИК: $\nu_{\text{OH}, \text{NH}} = 2300—3100$, $\nu_{\text{CO}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$.

Найдено, %: N 8,4; S 9,4; Cl 10,5. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HClO}_4$. Вычислено, %: N 8,3; S 9,5; Cl 10,5.

Основание III получено с количественным выходом при добавлении 2 мл триэтиламина к раствору соли IIa (2 г) в ДМФА (4 мл) и разбавлении образовавшегося раствора водой (10 мл). Т. пл. 58—59° (из петролейного эфира).

Найдено, %: N 12,0; S 13,5. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 11,8; S 13,5.

Перхлорат IIb получен аналогично соли *IIa* с использованием 5 г (0,04 моль) бензоилацетона; суспензию сначала подогревали на водяной бане при температуре 50—60° до прекращения выделения азота и образования раствора (около 1 ч), который оставляли на ночь при комнатной температуре. Желтоватый осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой и эфиром. Выход 2,5 г (27 %). Т. пл. 190—191° (из пропанола-2). ПМР: 2,10 (3Н, с, CH_3); 2,26 (3Н, с, 4- CH_3); 6,5—7,7 м. д. (11Н, м, два фенила и 5-Н).

Найдено, %: S 7,0; Cl 7,7. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HClO}_4$. Вычислено, %: S 6,9; Cl 7,7.

(3,5-Диметилпиримидил-4)(4,6-диметилпиримидил-2)сульфид (*IVa*). Раствор 0,34 г (1 моль) соли *IIa* и 0,1 мл гидразингидрата в 3 мл этанола оставляли при комнатной температуре в открытом сосуде на сутки. Осадок продукта размешивали с 2—3 мл воды и отфильтровывали. Выход количественный. Т. пл. 139—140° (из смеси этанол — вода, 1 : 4). ПМР: 2,20 и 2,33 (6Н каждый, с, CH_3); 7,00 м. д. (1Н, с, пиримидиновый протон).

Найдено, %: S 13,7; N 23,9. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: S 13,7; N 23,9.

Сульфид *IVb*. Раствор 1,03 г (4 ммоль) основания *III* и 0,5 мл (5 ммоль) свежепергнанного фенилидразина в 2 мл этанола выдерживали при комнатной температуре. Через 30 мин закристаллизованную смесь отфильтровывали и промывали гексаном. Выход 0,95 г (71 %). Т. пл. 118—120° (из ацетонитрила). ПМР: 2,14 (3Н, с, 5- CH_3); 2,30 (3Н, с, 3- CH_3); 2,42 (6Н, с, 4- и 6- CH_3); 7,08 (1Н, с, пиримидиновый протон); 6,26 (5Н, с, C_6H_5).

Найдено, %: N 18,3; S 10,3. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: N 18,1; S 10,3.

Хлоргидрат 2-амино-5-ацетил-4-метилтиазола (*VI*). Суспензию 1 г (0,01 моль) амина *I*, 1 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл (0,02 моль) ацетилацетона в 5 мл пропанола-2 или метанола выдерживали при комнатной температуре в течение ночи, выделялся азот и образовывался желтоватый раствор. Затем нагревали раствор на водяной бане 15—20 мин, охлаждали во льду и отфильтровывали из пропанольного раствора бесцветный осадок (1,2 г, 62 %) или разбавляли в 3—4 раза метанольный раствор эфиром и выделяли 1,1 г (57 %) продукта. Т. пл. 228—229° (из пропанола-2). Вещество идентично соли, полученной встречным синтезом из тиомочевины и 3-хлорацетилацетона [5].

2-Амино-5-ацетил-4-метилтиазол (*VII*). Суспензию 2,04 г (0,02 моль) амина *I*, 2 мл концентрированной соляной кислоты и 4 мл (0,04 моль) ацетилацетона в 10 мл этанола выдерживали при комнатной температуре в течение ночи, причем наблюдалось выделение азота и растворение осадка. К желтому раствору прибавляли 8 мл 25 %-ного водного аммиака и стабилизировали желтый осадок (1,95 г, 62 %). Т. пл. 267—268° (из ДМФА). ПМР: 2,20 (3Н, с, COCH_3); 2,28 (3Н, с, 4- CH_3); 7,83 (2Н, широкий пик, NH_2). ИК: ν_{NH_2} 3400—2900 (двуторгый пик); 1663 cm^{-1} (ν_{CO}). Вещество идентично амину, полученному встречным синтезом из тиомочевины и 3-хлорацетилацетона [5].

2-Ацетил-3,5,7-триметилтиазол[3,2-*a*]пиримидиний перхлорат (*Va*). А. Раствор 0,34 г (1 моль) соли *IIa* в 1 мл уксусного ангидрида кипятили 30 мин, охлаждали, разбавляли в 3—4 раза эфиром и отфильтровывали 0,3 г (93 %) продукта. Т. пл. 166—167° (из этанола). ПМР: 2,42 (6Н, с, COCH_3 и 7- CH_3); 2,83 (3Н, с, 5- CH_3); 2,91 (3Н, с, 3- CH_3); 7,10 м. д. (1Н, с, 6-Н). ИК: $\nu_{\text{CO}}=1700 \text{ cm}^{-1}$. Найдено, %: Cl 10,9; S 10,1. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, % Cl 11,1; S 10,0.

Б. Раствор 0,78 г (5 ммоль) амина *VII* и 0,5 мл (5 ммоль) ацетилацетона в 2,5 мл трифторуксусной кислоты нагревали на водяной бане 2,5 ч, охлаждали, прибавляли 5 мл раствора хлорной кислоты в уксусной, содержащей 1 г HClO_4 , разбавляли в 3—4 раза эфиром и отфильтровывали 1,4 г (88 %) продукта, идентичного описанному в случае А.

Смесь перхлоратов *Vb* и *Vb* получена аналогично соли *Va* по методу А с выходом 97 % и соотношением изомеров 1 : 1. ПМР: 1,67 (3Н, с, 3- CH_3 *Vb*); 1,95 (3Н, с, 3- CH_3 *Vb*); 2,57 (3Н, с, 7- CH_3 *Vb*); 2,88 (3Н, с, 5- CH_3 *Vb*); 7,0—7,7 м. д. (11Н, м, ароматические протоны). ИК: $\nu_{\text{CO}}=1673 \text{ cm}^{-1}$ (2- COCH_3).

1. Freund M., Schander A. Ueber das Amidotriazsulfid. — Ber., 1896, 29, N 3, S. 2500—2505.
2. A. с. 350793 (СССР). Способ получения конденсированных пиримидиневых соединений / В. А. Чуйгук. — Опубл. в Б. И., 1972, № 27.
3. Чуйгук В. А., Назаренко К. Г. Конденсация 5-амино-1,2,3,4-тиатиазола с ацетилацетоном. — Химия гетероциклических соединений, 1984, № 2, с. 269.
4. Bradsher C. K., Lohr D. F. Jr. New aromatic systems having a fused thiazolium ring. — J. Heterocycl. Chem., 1967, 4, N 1, p. 75—79.
5. Кочергин П. М. Синтез 5-ацетил-4-метил-2-аминотиазола и его некоторых производных. — Журн. общ. химии, 1956, 26, № 10, с. 2897—2900.
6. Шульга С. И., Чуйгук В. А. Тиазоло[3,2-*a*]пиримидиневые соли. — Укр. хим. журн., 1970, 36, № 5, с. 473—475.

Киев. ун-т

Поступила 12.07.84