

смесь нагревали на водяной бане 30 мин, бензол удаляли в вакууме и остаток растирали с водой. Осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом.

Б (для III г—д). К раствору 0,01 моля 2-цианометилазагетероцикла в 10 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 0,01 моля арилсульфенилхлорида. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 30 мин, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали насыщенным раствором соды, водой, ацетоном. Выходы и константы полученных соединений приведены в таблице.

α -Арилтиоазагетилацетонитрилы

Соединение	Ar	$T_{пл}$, °C (растворитель)	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
				N	S	N	S	
III а	2-NO ₂ C ₆ H ₄	168 (диоксан)	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂ S	15,2	12,0	15,5	11,8	83
III б	C ₆ H ₅	170 (бензол)	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ S	11,5	9,9	11,6	10,1	78
	2-NO ₂ C ₆ H ₄	197 (диоксан)	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	12,8	10,1	13,1	10,0	90
	4-NO ₂ C ₆ H ₄	217 (диоксан)	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	13,2	9,9	13,1	10,0	95
III в	2-NO ₂ C ₆ H ₄	209 (толуол)	C ₂₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ S	11,4	8,8	11,3	8,6	97
III г	2-NO ₂ C ₆ H ₄	219 (диоксан)	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	18,4	10,5	18,1	10,3	84
III д	C ₆ H ₅	160 (толуол)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ S	13,3	11,5	15,0	11,5	81

α-(2-Хинолил)-α-(2-нитрофенилтио)пропионитрил (IV). Смесь 0,96 г (0,003 моля) III б (Ar=2-NO₂C₆H₄), 2,13 г (0,015 моля) иодистого метила и 0,97 г (0,007 моля) свежепрокаленного посташа в 45 мл сухого ацетона кипятили в течение 20 ч. Ацетон отгоняли в вакууме, остаток растирали с водой, осадок отфильтровывали. Продукт выделяли с помощью ТСХ на силикагеле ЛЛ₂₅₄ 5/40 в бензole с $R_f=0,62$. Выход 60%; т. пл. 137° (из ацетона).

Найдено, %: N 12,6; S 9,6. C₁₈H₁₃N₃O₂S. Вычислено, %: N 12,5; S 9,6.

1. Levinstein mustard gas. 1,2-Haloalkylsulphenyl halides / R. C. Fuson, C. C. Price, R. A. Bauman et al.—J. Org. Chem., 1946, 11, N 5, p. 469—474.
2. Hutzinger O., Ray R. K. Reaction of 2,3-dimethylindole with 2,4-dinitrophenylsulphenyl chloride: an unexpected product.—Tetrahedron Lett., 1970, N 20, p. 1703—1704.
4. Бабичев Ф. С., Воловенко Ю. М. Ацилирование α -цианометилазагетероциклов.—Укр. хим. журн., 1977, 43, № 1, с. 41—43.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.—М.: Мир, 1976.—541 с.

Киев. ун-т

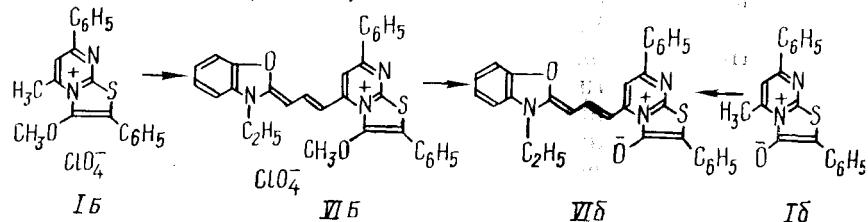
Поступила 02.07.84

УДК 547.789.6'834.2:668.819.45

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]-ПИРИМИДИНИЙ-3-ОКСИДОВ

К. В. Федотов, Н. Н. Романов

Ранее [1] были синтезированы некоторые цианиновые красители, производные 3-метокси-2-фенилтиазоло[3,2-*a*]пириимидиния IA, Б, например триметинцианин VIБ (табл. 1):



В видимой части спектров поглощения этих соединений наблюдалась узкая полоса, характерная для типичных полиметиновых красителей. При действии триэтиламина на красители такого типа происходит

дезалкилирование их молекул с образованием мезоионных красителей типа VIb. Красители аналогичного строения могут быть также получены из мезоионных тиазолопиримидинийоксидов типа Ia, б при взаимодействии с соответствующими нуклеофильными промежуточными продуктами, используемыми для синтеза красителей.

В видимой части спектров поглощения синтезированных мезоионных красителей (например, монометинцианина IIIa) наблюдается ряд полос (рис. 1, кривая 1), одна из которых находится в более длинноволновой, а вторая в более коротковолновой части спектра по сравнению

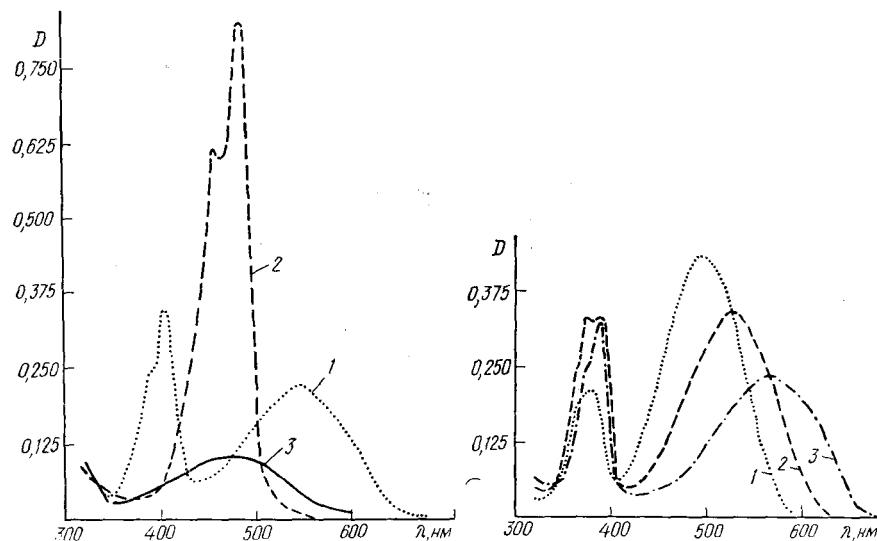


Рис. 1. Спектры поглощения растворов соединений IIIa (1), IIIA (2) и Ia (3) в ацетонитриле.

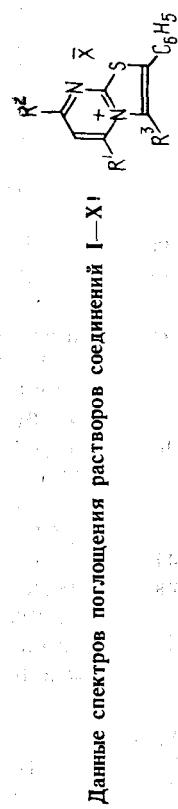
Рис. 2. Спектры поглощения оксамонометинцианина IIa в метаноле (1), ацетонитриле (2), бензole (3).

с соответствующим катионом красителя IIIA (кривая 2), либо исходным мезоионным тиазолопиримидинийоксидом Ia (кривая 3). Мезоионные цианины типа IIIa можно рассматривать как красители — производные тиазоло-[3,2-*a*]пиrimидина, содержащие в положении 3 группировку $-\text{O}^-$ в качестве заместителя, либо как производные тиазоло[3,2-*a*]пиrimидиний-3-оксида, содержащие в положении 7 либо 5 гетарильный заместитель.

Необходимо было выяснить причины, обусловливающие глубокую скраску мезоионных красителей, а также установить природу их полос поглощения. С этой целью мы синтезировали ряд цианиновых красителей на основе тиазоло[3,2-*a*]пиrimидиний-3-оксида, которые различаются длиной полиметиновой цепи и природой концевых групп. Спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, для растворов всех синтезированных мезоионных красителей характерно наличие в видимой части ряда полос поглощения, причем практически во всех случаях переход от катионных соединений (А, Б) к мезоионным (а, б) сопровождается значительным батохромным сдвигом длинноволнового максимума. Исключение составляют триметинцианин IX ($\Delta\lambda_a = 10$ нм) (производное α-пирана, ядро которого в красителях проявляет большую эффективную длину [2, 3]), а также индолпентаметинцианин X ($\Delta\lambda_a = -23$ нм). Углубление окраски красителей при замене заместителя OCH_3 в положении 3 ядра тиазолопиримидина на O^- согласуется с теоретическими представлениями о природе окраски мезоионных соединений [4, 5].

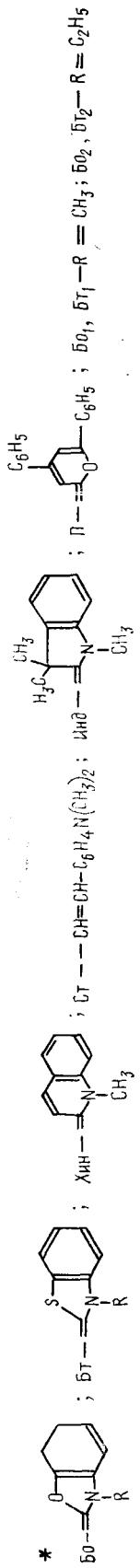
Подобно исходным тиазолопиримидинийоксидам [6] красители на их основе также проявляют отрицательную сольватохромию. Причем величина $\Delta\lambda_p$ уменьшается при удлинении полиметиновой цепи. Наи-

Таблица 1



Соединение*	R¹		R²		R³		X		X		CH₃OH		CH₃CN		C₆H₆		λ _{макс.} , нм (lg ε)**		Δλ _a	Δλ _p
	R¹	R¹	R²	R²	R³	R³	X	X	CH₃OH	CH₃CN	C₆H₆	C₆H₆	λ _{макс.} , нм (lg ε)**	λ _{макс.} , нм (lg ε)**	C₆H₆	C₆H₆	λ _{макс.} , нм (lg ε)**	λ _{макс.} , нм (lg ε)**		
IА	H	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	O ⁻	ClO ₄	—	—	334 (4,13), 229 (4,24)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ia	H	H	CH ₃	CH ₃	O ⁻	—	456	—	488 (4,02), 320 (4,01)	—	523	—	154	67	—	—	—	—	—	
IB	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	O ⁻	ClO ₄	—	—	372 (4,32), 286 (4,18)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
16	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O ⁻	—	530	—	568 (4,15), 315 (4,38)	—	640	604	196	110	—	—	—	—	—	
IIА	H	CH=Br ₁	O ⁻	—	498	380	527 (4,53), 390 (4,52)	—	568	390	—	—	—	70	—	—	—	—	—	
IIБ	CH=Br ₁	CH=Br ₁	OCH ₃	OCH ₃	ClO ₄	—	490	—	491 (4,62), —	—	492	—	—	2	—	—	—	—	—	
II6	CH=Br ₁	CH=Br ₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O ⁻	—	552	391	583 (4,06), 402 (4,40)	—	619	414	92	67	—	—	—	—	—	
IIIА	H	CH=Br ₁	OCH ₃	OCH ₃	ClO ₄	—	485	—	486 (4,92), 306 (4,15)	—	493	—	—	8	—	—	—	—	—	
IIIa	H	CH=Br ₁	O ⁻	—	516	—	547 (4,34), 408 (4,54)	—	596	414	61	80	—	—	—	—	—	—	—	
IIIБ	CH=Br ₁	CH=Br ₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	O ⁻	ClO ₄	—	516	—	518 (4,68), 354 (4,44)	519	—	3	—	—	—	—	—	
III6	CH=Br ₁	CH=Br ₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	O ⁻	ClO ₄	—	545	415	572 (4,36), 418 (4,58)	641	433	54	96	—	—	—	—	
IVБ	CH=Xn ₁	CH=Xn ₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	O ⁻	ClO ₄	—	563	—	564 (4,77), 354 (4,34)	575	—	12	—	—	—	—	—	
IV6	CH=Xn ₁	CH=Xn ₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	O ⁻	ClO ₄	—	612	449	642 (4,43), 460 (4,53)	700	482	77	88	—	—	—	—	
VА	H	Cr	OCH ₃	OCH ₃	ClO ₄	—	555	—	554 (4,50), —	—	551	—	—	—4	—	—	—	—	—	
Va	H	Cr	O ⁻	—	571	459	602 (4,39), 454 (4,37)	—	652	464	48	81	—	—	—	—	—	—	—	

VБ	Cr	C ₆ H ₅	OCH ₃	ClO ₄	564 —	562 (4,61), 380 (4,43)	547 —	—	—17
V6	Cr	C ₆ H ₅	O ⁻	—	600 486	638 (4,25), 445 (4,54)	690 510	76	90
V1Б	CH=CH—CH=Bo ₂	C ₆ H ₅	OCH ₃	ClO ₄	596 —	597 (4,95), —	624 —	—	28
V16	CH=CH—CH=Bo ₂	C ₆ H ₅	O ⁻	—	639 454	656 (4,57), 464 (4,57)	691 473	59	52
V11Б	CH=CH—CH=Инд	C ₆ H ₅	OCH ₃	ClO ₄	619 —	622 (4,94), —	641 —	—	22
V116	CH=CH—CH=Инд	C ₆ H ₅	O ⁻	—	636 513	660 (4,45), 520 (4,38)	704 480	38	68
VII1a	H	CH=CH—CH=Br ₂	O ⁻	—	629 481	650 (4,30), 490 (4,27)	680 503	—	51
VII1Б	CH=CH—CH=Br ₂	C ₆ H ₅	OCH ₃	ClO ₄	630 —	631 (4,94), —	657 —	—	27
VII16	CH=CH—CH=Br ₂	C ₆ H ₅	O ⁻	—	668 510	680 (4,51), 530 (4,36)	716 486	49	48
IXБ	CH=CH—CH=П	C ₆ H ₅	OCH ₃	ClO ₄	— —	695 (4,74), —	— —	—	—
IX6	CH=CH—CH=П	C ₆ H ₅	O ⁻	—	— —	705 (4,38), 625 (4,35)	722 641	10	—
XБ	CH=(CH—CH) ₂ =Инд	C ₆ H ₅	OCH ₃	ClO ₄	707 —	713 (5,08), —	720 —	—	13
X6	CH=(CH—CH) ₂ =Инд	C ₆ H ₅	O ⁻	—	680 490	690 (4,59), 570 (4,57)	717 581	—23	37
X16	CH=(CH—CH) ₃ =Инд	C ₆ H ₅	O ⁻	—	680 490	690 (4,46), 618 (4,48)	719 626	—	39



* * * $\Delta\lambda_a$ — смещение максимума поглощения при переходе от катионов типа A, B к мезононным красителям a, b; $\Delta\lambda_p$ — смещение максимума поглощения при переходе от растворов в метаноле к бензолу.

более чувствительной к природе растворителя оказалась длинноволновая полоса. Так, для растворов оксамонометинцианина IIa (рис. 2) батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения при переходе от раствора в метаноле к бензолу ($\Delta\lambda_p$) составляет 70 нм, в то время как положение коротковолновой полосы практически не изменяется. При изменении растворителя наблюдается также перераспределение интенсивности поглощения полос — с уменьшением полярности растворителя увеличивается интенсивность коротковолновой полосы по отношению к длинноволновой.

Таблица 2
Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
		N(Cl)	S		N(Cl)	S	
IIБ	238—239	7,5	5,3	C ₂₈ H ₂₂ ClN ₃ O ₆ S	7,5	5,9	44
IIб	256—258	9,6	7,4	C ₂₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	9,5	7,3	45
IIIА	246—247	(6,9)	13,0	C ₂₂ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ S ₂	(7,0)	12,7	100
IIIа	231—232	10,6	16,3	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ OS ₂	10,8	16,5	56
IIIБ	229—230	(6,1)	11,2	C ₂₈ H ₂₂ ClN ₃ O ₅ S ₂	(6,1)	11,1	54
IIIб	241—244	8,8	13,7	C ₂₇ H ₁₉ N ₃ OS ₂	9,0	13,8	49
IVБ	205—206	7,3	6,0	C ₃₀ H ₂₄ ClN ₃ O ₅ S	7,4	5,6	32
IVб	244—245	9,4	7,2	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ OS	9,1	7,0	52
Vа	266—267	11,0	8,7	C ₂₂ H ₂₀ N ₃ OS	11,2	8,6	65
Vб	261—262	9,6	7,2	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ OS	9,3	7,1	78
VIБ	232—233	8,4	6,7	C ₃₀ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	8,6	6,6	62
VIIБ	195—196	8,7	6,6	C ₃₂ H ₂₇ N ₃ OS	8,4	6,4	84
VIIIА	238—239	9,7	15,2	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ OS ₂	9,8	14,9	35
VIIIБ	225—227	8,4	12,6	C ₃₀ H ₂₃ N ₃ OS ₂	8,3	12,7	46
IXБ	232—233	(5,1)	4,7	C ₃₉ H ₂₉ ClN ₂ O ₆ S	(5,1)	4,7	12
IХБ	241—242	5,2	5,3	C ₃₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	4,8	5,6	50
XБ	227—228	6,5	4,9	C ₃₅ H ₃₂ ClN ₃ O ₅ S	6,5	5,0	100
Xб	220—221	8,1	,4	C ₃₄ H ₂₉ N ₃ OS	8,0	6,1	25
XIБ	243—244	7,4	6,1	C ₃₆ H ₃₁ N ₃ OS	7,6	5,8	52

В ряду тиацианинов IIIБ, VIIIБ удлинение полиметиновой цепи на одну виниленовую группу, то есть переход от моно-(III) к триметинцианину (VIII), сопровождается обычным в ряду полиметиновых красителей виниленным сдвигом (~ 100 нм) [7]. В то время как у моно-метинцианинов коротковолновая полоса более интенсивна, чем длинноволновая, у триметинцианинов это соотношение изменяется на обратное.

Для триметинцианинов на основе 2,7-дифенилтиазолопirimидиний-оксида замена второй концевой группы на гетероциклический остаток, который в красителях обладает большей эффективной длиной, сопровождается небольшим батохромным сдвигом. Так, наблюдаются батохромные сдвиги максимумов обоих полос при переходе от окса-(VIБ) к индо-(VIIБ), тиа-(VIIIБ), пирилоцианинам (IXБ) (4, 20, 25 нм для длинноволновых и 0, 10, 85 нм для коротковолновых полос соответственно). Известно, что у несимметричных красителей замена остатка ЗН-индола либо бензотиазола на остаток пирана, эффективная длина которого ($L=6,06$) намного больше ($L=2,92$ и 3,19, соответственно) и поэтому вызывает значительный батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения. Так, раствор индотиатриметинцианина [8] в ацетонитриле имеет максимум поглощения 543 нм, а индо(*α*-пирило)- и тиа(*α*-пирило)цианины — 649 и 650 нм соответственно [9], то есть указанное изменение в химическом строении молекул красителей сопровождается батохромным сдвигом 106 и 107 нм. У про-

изводных 3-метоксиазолопиримидиния (индо- и тиатриметинцианины VIIБ, VIIIБ) замена тех же гетероструктур на ядро α -пирана (α -пирилоцианин IXБ) также сопровождается существенным батохромным сдвигом: 73 и 64 нм. В случае же соответствующих мезоионных красителей (VIIБ, VIIIБ, IXБ) для длинноволновой полосы эти величины значительно меньше и составляют 45 и 25 нм, а для коротковолновой 105 и 95 нм. В то время как в ряду обычных цианиновых красителей удлинение полиметиновой цепи на одну виниленовую группу сопровождается батохромным сдвигом около 100 нм, в случае мезоионных красителей при переходе от три- к пента- и гептаметинцианинам (соединения VIIБ, XБ, XIБ) виниленовые сдвиги составляют для длинноволновой полосы 30 и 0 нм, а для коротковолновой 50 и 48 нм. Иными словами, для длинноволновой полосы мезоионных красителей четко прослеживается эффект затухания величины виниленового сдвига, а для коротковолновой полосы и солеобразных красителей эта величина остается постоянной. Это, по-видимому, и обуславливает повышение окраски при переходе от катионного пентаметинцианина XБ к мезоионному (XБ).

Таким образом, из полученных данных видно, что химическое строение мезоионных красителей на основе тиазолопиримидинийоксидов в большей степени отражается на положении коротковолновой полосы поглощения (цианиновая полоса), которая ведет себя аналогично длинноволновым полосам обычных полиметиновых красителей, в то время как длинноволновая, подобно исходным оксидам, более чувствительна к влиянию растворителей (мезоионная полоса).

Соединения VA, Б, VIIБ—VIIIБ синтезированы ранее [1]. УФ-спектры записаны на спектрофотометре СФ-8. Красители кристаллизовали из уксусного ангидрида. Соединения IXБ и XБ синтезированы по аналогии с [1]. Характеристика синтезированных красителей приведена в табл. 2.

*Несимметричные монометинцианины на основе 3-метоксиазоло[3,2-*a*]пирамидиний перхлората (IIБ, IIIБ, IVБ).* К горячему раствору 0,5 ммоль соответствующей соли IA, Б и 0,5 ммоль соответствующего полупродукта (метилсульфаты 3-метил-2-метилтибензотиазолия (XII), 3-метил-2-метилтибензоксазолия (XIII) либо 1-метил-2-метилтихионилиния (XIV)) в 15 мл спирта добавляли 0,1 мл (1 ммоль) триэтиламина. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

*Несимметричные монометинцианины на основе 2-фенилтиазоло[3,2-*a*]пирамидиний-3-оксида (IIБ, IIIБ, IVБ).* А. К горячему раствору 1 ммоль соответствующего оксида Ia, б и 1 ммоль соответствующей соли XII—XIV в 3 мл уксусного ангидрида добавляли 0,2 мл (2 ммоль) триэтиламина. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

Б. К раствору 0,5 ммоль соответствующего красителя IIБ, IIIБ, IVБ в 5 мл уксусного ангидрида добавляли 1 мл (10 ммоль) триэтиламина и нагревали до кипения. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

Красители стирилы Va, б. К горячему раствору 1 ммоль соответствующего оксида Ia, б и 0,15 г (1 ммоль) *p*-диметиламинобензальдегида в 5 мл уксусного ангидрида добавляли 0,1 мл (1 ммоль) 58 %-ной хлорной кислоты и нагревали 5 мин при 140°, добавляли 0,2 мл (2 ммоль) триэтиламина и нагревали до кипения. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

*Несимметричные цианины на основе 2-фенилтиазоло[3,2-*a*]пирамидиний-3-оксида (VIБ—XIБ).* К горячему раствору 1 ммоль соответствующего оксида Ia, б и 1 ммоль соответствующего промежуточного продукта (перхлоратов 2-(2-ацетанилидовинил)-3-этилтибензотиазолия (XV), 1,3,3-триметил-2-(2-ацетанилидовинил)-3Н-индолия (XVI), 2-(2-ацетанилидовинил)-3-этилтибензоксазолия (XVII), 1,3,3-триметил-2-(4-ацетанилидо-1,3-бутадиенил)-3Н-индолия (XVIII), 1,3,3-триметил-2-(6-ацетанилидо-1,3,5-гексатриенил)-3Н-индолия (XIX) либо 4,6-дифенил-2-формилметилен-1,2-дигидропирана (XX)) добавляли 0,15 мл (1,5 ммоль) триэтиламина и кипятили 5 мин. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

Красители можно также получать по методу Б из соответствующих солеобразных продуктов.

1. Федотов К. В., Романов Н. Н., Толмачев А. И. Полиметиновые красители на основе 3-метокси-2-фенилтиазоло[3,2-*a*]пирамидиния.—Укр. хим. журн., 1984, 50, № 6, с. 626—631.
2. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. Основность гетероциклических ядер и коэффициенты граничных молекулярных орбиталей симметричных цианиновых красителей.—Там же, 1978, 43, № 9, с. 948—953.

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. Пирилоцианы. 12. Несимметричные пирило-2-цианы / 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