

(CD₃COCD₃): 3,15 (3H, с, CH₃); 7,80 (1H, уш. с, NH); 8,32 (1H, д, аром.); 8,57 м. д. (1H, д, аром.).
Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-D₆): 32,25 (CH₃); 115,38 (C₍₄₎); 118,90 (C₍₆₎); 134,54 (C₍₅₎); 147,95 (C_(3a)); 149,93 (C_(7a)); 152,49 (C₍₇₎); 170,08 м. д. (C₍₂₎).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konnecke A., Lippmann E. // Z. Chem. — 1977. — Bd 17. — S. 262.
2. Zimmerman D. M., Olofson R. A. // Tetrah. Lett. — 1970. — N 39. — P. 3453.
3. Давидков К., Галабов В., Симов Д. // Изв. хим. Бълг. АН — 1979. — Т. 12. — С. 424.
4. Llinares J., Galy J.-P., Faure R., Vincent E.-J. // Can. J. Chem. — 1979. — Vol. 57. — P. 937.
5. Григорьев В. П., Маруда И. И., Гапоник П. Н. // Весні АН Беларусі. — 1997. — В печати.

С. В. Войтехович, П. Н. Гапоник

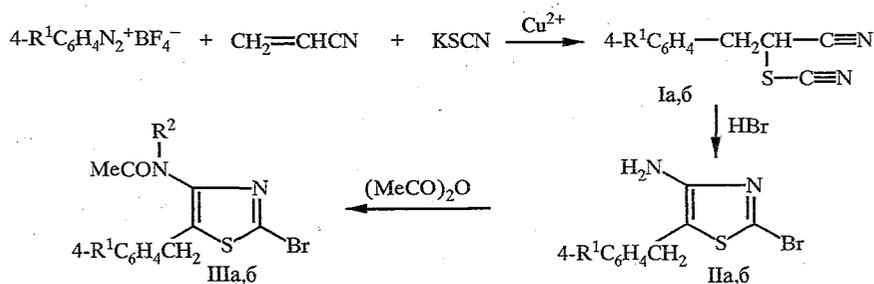
Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Белорусского
государственного университета,
Минск 220080

Поступило в редакцию 21.04.97

ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1141.

МЕТОД СИНТЕЗА 4-АМИНО-5-АРИЛМЕТИЛ-2-БРОМТИАЗОЛОВ

Производные тиазола, содержащие аминогруппу в положении 4, сравнительно труднодоступны [1]. Нами разработан простой метод синтеза таких соединений, основанный на применении продуктов тиоцианатоариллирования акрилонитрила (Ia,б). Показано, что α-тиоцианатонитрилы, присоединяя бромистый водород, легко циклизируются с образованием производных тиазола (IIa,б).



I-III a R¹ = Me, R² = H; б R¹ = Cl, R² = MeCO

Аминотиазолы (IIa,б) выделяли в виде моно- или диацильных производных (IIIa,б) [2].

2-Тиоцианато-3-арилпропионитрилы (Ia,б) получали по методике работы [3].

4-Ацетиламино-2-бром-5-(4-толилметил)тиазол (IIIa). В раствор 1 г (5 ммоль) аддукта Ia в 5 мл безводного бензола пропускают HBr на протяжении 40 мин. Осадок отфильтровывают, смешивают с 7 мл уксусного ангидрида и нагревают 40 мин. Выход 57%. T_{пл} 187 °С (этилацетат). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 2,00 (3H, с, CH₃CO); 2,25 (3H, с, CH₃C₆H₄); 3,90 (2H, с, CH₂); 7,10 (4H, с, C₆H₄); 9,99 м. д. (1H, с, NH).

4-Диацетиламино-2-бром-5-(4-хлорфенилметил)тиазол (IIIб) получен по аналогичной методике. Выход 67%. T_{пл} 144 °С (этилацетат). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 2,17 (6H, с, CH₃CO); 4,01 (2H, с, CH₂); 7,23 (2H, д, C₆H₄); 7,38 м. д. (2H, д, C₆H₄).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогруппы / Под ред. Ф. С. Бабичева. — Киев: Наукова думка, 1987. — С. 78.
2. Johnson F., Nasutavicus W. A. // J. Org. Chem. — 1963. — Vol. 28. — P. 1877.
3. Найдан В. М., Найдан Г. Д., Домбровский А. В. // ЖОХ. — 1979. — Т. 49. — С. 1829.

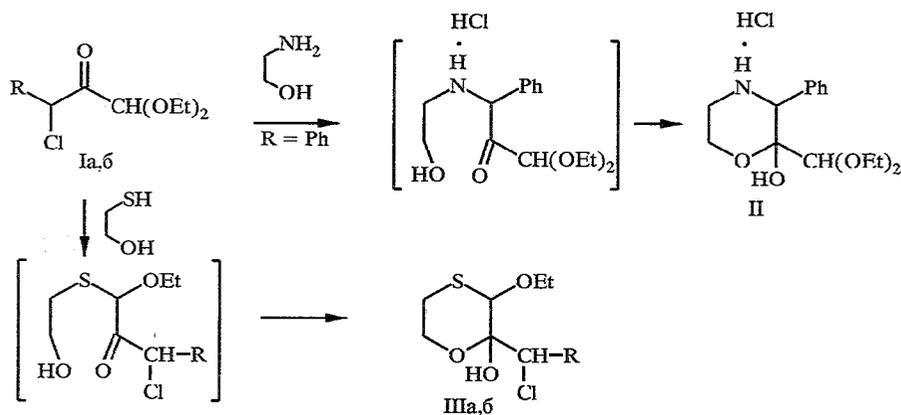
Н. Д. Обушак, В. С. Матийчук, Н. И. Ганущак,
Р. Л. Мартяк

Львовский государственный университет
им. И. Франко,
Львов 290602
ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1142.

Поступило в редакцию 29.05.97

РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИХ α -ХЛОРКЕТОНОВ
С ЭТАНОЛАМИНОМ И МЕРКАПТОЭТАНОЛОМ

Полифункциональные кетоны I реагируют с биснуклеофилами по различным реакционным центрам. Так, взаимодействие хлоркетона Ib с этаноламином протекает, по-видимому, с нуклеофильным замещением атома хлора и образованием промежуточного аминокетона, который далее гетероциклизуется в ацетальсодержащий продукт II. В то же время в реакции соединений Ia,б с меркаптоэтанолом первоначальный процесс направляется по ацетальной группе и через промежуточные O,S-ацетали приводит к синтезу производных оксатиinov III.



I, III a R = Me, б R = Ph

Гидрохлорид 2-гидрокси-2-диэтоксиметил-3-фенил-2,3,5,6-тетрагидрооксазина-1,4 (II). К раствору 2 г (7,8 ммоль) хлоркетона Ib в 20 мл абсолютного метанола добавляют по каплям при комнатной температуре раствор 0,48 г (7,8 ммоль) этаноламина в 10 мл метанола. Реакционную смесь перемешивают 10 ч. Растворитель удаляют в вакууме, выпавшие белые кристаллы промывают ацетоном, сушат в вакууме. Выход 2,12 г (85%), $T_{пл}$ 162...164 °C. ИК спектр (в вазелиновом масле): 3420 $см^{-1}$ (ОН). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 1,10 (6H, т, OCH₂CH₃); 2,85 (2H, м, NCH₂); 3,55 (2H, м, OCH₂); 3,90 (1H, с, CH); 4,37 (4H, м, OCH₂CH₃); 6,80 (1H, с, CHPh); 7,35 (3H, м, Ph); 7,62 (2H, м, Ph); 8,13 (1H, уш. с, OH); 10,00 м. д. (2H, уш. с, NH₂⁺). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-D₆): 14,95 и 15,12 (т, CH₃CH₂O); 55,39 (т, NCH₂); 57,41 (т, OCH₂); 61,12 (д, NCH); 62,64 и 64,67 (т, CH₂CH₂O); 95,43 (с, C—OH); 101,95 м. д. (д, CHO₂). Найдено, %: N 4,65; Cl 11,54. C₁₅H₂₃NO₄ · HCl. Вычислено, %: N 4,41; Cl 11,18.