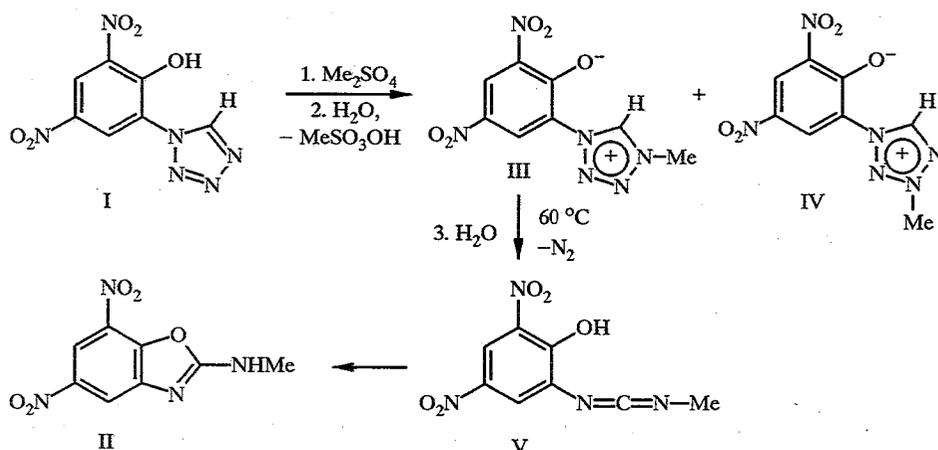


**ТРАНСФОРМАЦИЯ
1-(2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИНИТРОФЕНИЛ)ТЕТРАЗОЛА
В 2-МЕТИЛАМИНО-5,7-ДИНИТРОБЕНЗОКСАЗОЛ
ЧЕРЕЗ 1,4-ДИЗАМЕЩЕННУЮ СОЛЬ ТЕТРАЗОЛИЯ**

Нами при исследовании реакций кватернизации новых N-замещенных тетразолов обнаружен не известный до сих пор пример превращения тетразольного цикла в бензоксазольный, а именно образование из 1-(2-гидрокси-3,5-динитрофенил)тетразола (I) бензоксазола (II) по схеме:



Вероятно, тетразол I, подобно 1-фенилтетразолу [1], кватернизуется диметилсульфатом с образованием смеси метилсульфатов 1,4- и 1,3-дизамещенных тетразолиев, дающих при обработке водой внутренние соли (III и IV), имеющие достаточно подвижный атом водорода тетразольного цикла, на что указывают значения химического сдвига его сигнала в спектрах ПМР (12,04 и 10,98 м. д. соответственно, см. ниже) по сравнению с аналогичным сигналом исходного тетразола I (9,69 м. д.). В случае 1,4-дизамещенной соли III указанный атом легко отщепляется даже при действии слабого нуклеофила (вода), что сопровождается выделением азота и образованием карбодиимида (V), внутримолекулярная циклизация которого приводит к ранее не известному бензоксазолу II. В тех же условиях соль IV устойчива и отделяется от продукта V при перекристаллизации. Подтверждением рассмотренного выше механизма образования бензоксазола V могут служить сведения об образовании карбодиимидов из 1,4-дизамещенных солей тетразолия при действии триэтиламина [2]. Строение соединения V подтверждено результатами элементного анализа и спектральными данными, согласующимися с известными для родственных 2-аминобензоксазолов (ИК [3], ЯМР ¹³C [4]).

Описанное превращение может рассматриваться как новый подход к синтезу N-замещенных 2-аминобензоксазолов.

2-Метиламино-5,7-динитробензоксазол (II, C₈H₆N₄O₅). Смесь 5,0 г (0,02 моль) 1-(2-гидрокси-3,5-динитрофенил)тетразола I [5] и 6,0 мл (0,05 моль) диметилсульфата выдерживают 3 сут при комнатной температуре и затем выливают в 50 мл воды. Выпавший желтый осадок I представляет собой смесь солей тетразолия III и IV состава 65 : 35 (по данным ПМР), содержащую небольшое количество продукта V. Спектр ПМР соли III (CD₃COCD₃): 4,85 (3H, с, CH₃); 8,70...9,01 (2H, м, аром.); 12,04 м. д. (1H, с, H_{сц}). Спектр ПМР соли IV: 5,11 (3H, с, CH₃); 8,70...9,01 (2H, м, аром.); 10,98 м. д. (1H, с, H_{сц}). Указанный осадок I отделяют и далее перемешивают с 50 мл воды при 60 °С в течение 2 ч. После фильтрования получают осадок 2, который дважды перекристализовывают из смеси этанол—ацетон (1 : 1). Выход 2,2 г (46%). Желтые кристаллы, разлагающиеся выше 225 °С. ИК спектр в вазелиновом масле: 3370 (NH), 1690 (C=N), 1599 (C=C_{аром}), 1535 (NO₂), 1460 (CH₃), 1425 (C=C_{аром}), 1380 (CH₃), 1340 (NO₂), 1330, 1260 (C—N, C—O), 1205, 1090, 1055, 1020, 900, 920 (CH_{аром}), 820 см⁻¹ (NO₂). Спектр ПМР

(CD₃COCD₃): 3,15 (3H, с, CH₃); 7,80 (1H, уп. 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

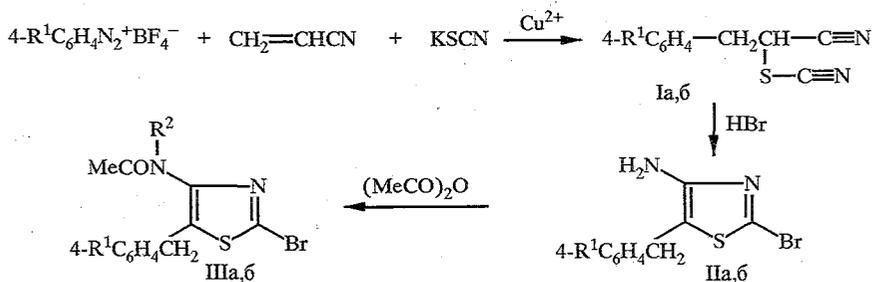
Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Белорусского
государственного университета,
Минск 220080

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 тиоцианатоарилрования 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.