

З. Х. Куватов, М. Г. Сафаров, М. М. Мурза

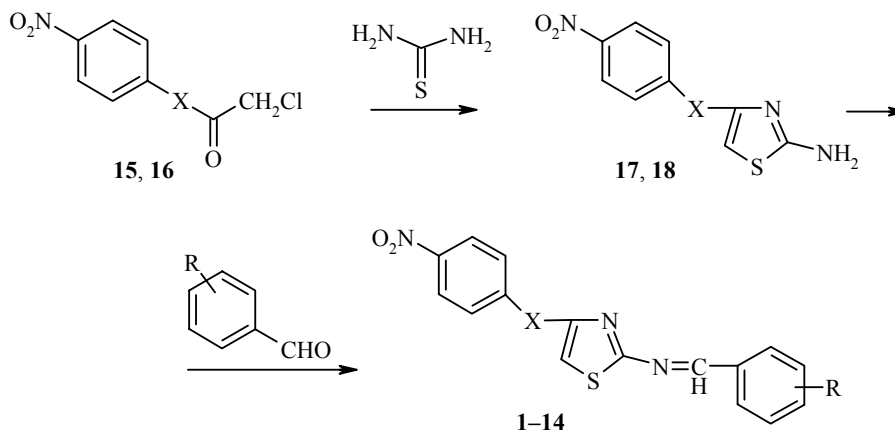
НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛА С МЕЗОМОРФНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Синтезированы азометины, содержащие тиазольное кольцо, исследованы их жидкокристаллические свойства. Выяснено влияние центральной группы и заместителей в азометиновом компоненте на тип и температурный интервал мезоморфных свойств полученных соединений.

**Ключевые слова:** азометины, тиазольное кольцо, жидкокристаллические свойства.

Ранее, при исследовании влияния строения азометинов с тиазольным кольцом на тип мезоморфизма и его температурный интервал, в бензилиденовый компонент вводились алкоксигруппы с различной длиной алифатической цепи [1, 2].

Продолжая исследование жидкокристаллических свойств азометиновых производных 2-аминотиазола, мы получили соединения **1–14**, содержащие в бензилиденном фрагменте заместители различной природы (галогены, нитро-, диметиламино- и метоксигруппы), по следующей схеме:



**1–7, 15, 17** X = O; **8–14, 16, 18** X = NH; **1, 8** R = 2-F, **2, 9** R = 3-Br; **3, 10** R = 4-Cl; **4, 11** R = 2-NO<sub>2</sub>; **5, 12** R = 4-NO<sub>2</sub>; **6, 13** R = 4-NMe<sub>2</sub>; **7, 14** R = 2,4-(OMe)<sub>2</sub>

Для получения азометинов **1–7** в качестве исходного соединения использовали *n*-нитрофенолят натрия, который количественно ацилируется хлорацетилхлоридом в щелочной среде. Хлорацетопроизводное **15** в реакции с тиомочевинной в абсолютном спирте образует соответствующий

2-аминотиазол **17**, конденсацией которого с ароматическими альдегидами в абсолютном спирте в присутствии каталитического количества пиперидина получают соединения **1–7**.

Аналогично получают основания Шиффа **8–14**. В этом случае в качестве исходного соединения используют *n*-нитроанилин; хлорацетилирование проводят в эфире, а конденсацию с альдегидами в сухом ТГФ.

Исследование мезофазных свойств полученных азометинов показало, что все соединения **1–14** проявляют нематические жидкокристаллические свойства. Следует отметить, что при X = O интервал существования мезофазы почти вдвое шире, чем при X = NH (таблица), однако при введении

Характеристики соединений **1–14, 17, 18**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T, °C*		Выход, %
		C	H	N	н. м.	и. м.	
<b>1</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>55.82</u>	<u>2.55</u>	<u>12.04</u>	47	116	56
		55.97	2.92	12.24			
<b>2</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>47.12</u>	<u>2.24</u>	<u>10.10</u>	80	112	62
		47.54	2.49	10.39			
<b>3</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>53.06</u>	<u>2.45</u>	<u>11.52</u>	62	152	58
		53.40	2.80	11.70			
<b>4</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	<u>51.64</u>	<u>2.36</u>	<u>14.88</u>	49	146	55
		51.89	2.72	15.13			
<b>5</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	<u>51.48</u>	<u>2.48</u>	<u>15.04</u>	70	158	61
		51.89	2.72	15.13			
<b>6</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>58.30</u>	<u>4.10</u>	<u>14.96</u>	77	148	68
		58.69	4.35	15.22			
<b>7</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	<u>55.58</u>	<u>3.92</u>	<u>10.72</u>	85	132	65
		55.96	4.15	10.88			
<b>8</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>56.02</u>	<u>3.04</u>	<u>16.14</u>	100	133	52
		56.14	3.22	16.37			
<b>9</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>43.88</u>	<u>2.35</u>	<u>12.62</u>	125	152	64
		44.15	2.53	12.87			
<b>10</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>53.22</u>	<u>2.84</u>	<u>15.44</u>	120	150	68
		53.56	3.07	15.62			
<b>11</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	<u>51.84</u>	<u>2.70</u>	<u>18.80</u>	43	124	56
		52.03	2.98	18.97			
<b>12</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	<u>51.76</u>	<u>2.64</u>	<u>18.64</u>	64	129	57
		52.03	2.98	18.97			
<b>13</b>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	<u>58.50</u>	<u>4.42</u>	<u>18.86</u>	76	137	63
		58.86	4.63	19.07			
<b>14</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	<u>55.92</u>	<u>3.96</u>	<u>14.32</u>	114	161	57
		56.25	4.17	14.58			
<b>17</b>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>45.32</u>	<u>2.64</u>	<u>17.48</u>			
		45.57	2.95	17.72			
<b>18</b>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>45.40</u>	<u>3.24</u>	<u>23.45</u>			
		45.76	3.40	23.73			

\* Температура существования нематической (н. м.) и изотропной (и. м.) модификаций.

нитрогруппы в *орто*-положение бензилиденового компонента (соедине-

ние **11**) интервал мезофазы составляет  $81^\circ$  и для  $X = NH$ , т. е. он сравним со значениями температурных интервалов для соединений **1–7** ( $X = O$ ).

По-видимому, для соединений **4**, **11** реализуется внутримолекулярная водородная связь между протоном группы  $N=CH$  и группой  $NO_2$  в *орто*-положении бензилиденового компонента, благодаря чему межмолекулярное взаимодействие в данных кристаллах не очень велико и поэтому температурный интервал мезофазы увеличивается, а в случае  $X = O$  он имеет максимальное значение (таблица). Соединения **8–14** более устойчивы и проявляют энантиотропный мезоморфизм (причем жидкокристаллическое состояние сохраняется при переохлаждении кристаллической модификации), в то время как соединения **1–7** при температуре выше  $200^\circ C$  разлагаются и обладают монотропным мезоморфизмом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры фазовых переходов измерены на поляризационном микроскопе МИН-10 с термоприставкой в режиме нагревания. Индивидуальность и чистоту всех описанных соединений контролировали методом ТСХ на оксиде алюминия в системе толуол–хлороформ, 1:3.

O-Хлорацето-4-нитроанилин (**15**) и N-хлорацетато-4-нитроанилин (**16**) синтезированы по методике [3].

**N-(2-Аминогиазол-4-ил)-4-нитроанилин (18)**. Раствор 14.2 г (0.06 моль) соединения **16** и 4.6 г (0.06 моль) тиомочевины в 100 мл абсолютного этилового спирта кипятят 8 ч. По окончании реакции растворитель отгоняют, остаток нейтрализуют 20% раствором соды. Выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из воды.

**Соединение 17** получают аналогично.

**2-Бензилиденамино-4-[амино-*n*-(4-нитрофенил)]гиозолы (8–14)**. Смесь 1 г (0.042 моль) соединения **18** и 0.0042 моль ароматического альдегида в 40 мл сухого ТГФ кипятят 4 ч в присутствии каталитического количества пиперидина. Растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из спирта.

**Бензилиденовые производные 1–7** получают аналогично из соединения **17**.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Мурза, А. С. Голованов, М. Г. Сафаров, *ХГС*, 546 (1996).
2. М. М. Мурза, А. С. Голованов, М. Г. Сафаров, *ЖОрХ*, **31**, 1701 (1995).
3. *Успехи органического синтеза в области химизации сельского хозяйства*, под ред. И. А. Хризмана, Уфа, 113 (1970).

Башкирский государственный университет,  
Уфа 450074, Россия  
e-mail: KuvatovZK@ic.bashedu.ru

Поступило в редакцию 30.03.2001