

А. А. Дургарян

## Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов

### Сообщение II. Синтез некоторых 2-аминотиазолов

Превращения окисей алкенов благодаря их теоретическому и практическому интересу изучены и изучаются довольно подробно. Этого нельзя сказать относительно 1-хлор-1,2-эпоксидов, получение и химические свойства которых изучены очень мало.

При гидролизе 1-хлор-1,2-эпоксигептана и 2-хлор-2,3-эпоксоктана Прилежаевым [1] получены гептанол-2-аль и октанол-3-он-2; в последнем случае образуется также кислота, которая не идентифицирована. Муссеровом и его сотрудниками [2] исследованы некоторые свойства 1-хлор-1,2-эпоксидциклопанов: 1-хлор-1,2-эпоксидциклогексан с хлористым водородом при 0° в эфирной среде образует 2-хлорциклогексанон и 2,3-циклогексен-1, при гидролизе того же эпоксида получается 2-оксициклогексанон и немного циклогексен-1-он-3, а при восстановлении в уксуснокислой среде в присутствии платиновой черни в качестве катализатора — ацетат транс-2-хлорциклогексанола-1 и немного циклогексил-ацетата. 1-Хлор-1,2-эпоксидциклопентан с хлористым ацетилом в запаянной трубке образует 2-хлор-3-ацетоксициклопентен-1. 1-Хлор-1,2-эпоксидциклогексан с алкоголятом натрия образует циклопентанкарбоную кислоту; от восстановления того же эпоксида образуются 2-хлорциклогексанола (70%) и циклогексанол (30%). Исследована также изомеризация 1-хлор-1,2-эпоксидциклопанов под действием эфиратов галогенидов магния.

Нам кажется, что 1-хлор-1,2-эпоксиды могут быть исходными продуктами для синтеза многих труднодоступных соединений. Исследование химических свойств 1-хлор-1,2-эпоксидов представляет также теоретический интерес, в частности, для понимания влияния заместителей на эпоксидную связь и действия заместителей на направление раскрытия эпоксидного цикла.

Исходя из вышеуказанного, нами начато исследование химических свойств 1-хлор-1,2-эпоксидов.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиомочевинной.

1-Фенил-3-хлор-2,3-эпоксидбутан реагирует с тиомочевинной в отсутствие растворителя, а также в толуоле, бензоле и спирте, образуя 2-амино-4-метил-5-бензилтиазол, плавящийся при температуре на 6° выше описанного в литературе [3]. Поэтому этот тиазол был нами получен известным методом; из бензилацетона получен 4-фенил-3-хлорбутанон-2 [4], из него и тиомочевинны описанным способом [3] синтезирован 2-амино-4-метил-5-бензилтиазол, который после трехкратной перекристаллизации из бензина имел ту же температуру плавления, что и полученный из эпоксида. Их смесь не дала депрессии температуры плавления.



вода и нагрета до полного его растворения, к раствору добавлен водный раствор 2 г гидроокиси натрия, выделившийся жидкий слой закристаллизовался при охлаждении. Вес кристаллов после фильтрования и высухания 5,1 г, а после перекристаллизации из бензина 4,5 г (81,8%), т. пл. 113°.

Найдено %: S 16,03

$C_{11}H_{12}N_2S$ . Вычислено %: S 15,93.

При пропускании хлористого водорода через эфирный раствор 4-метил-5-бензил-2-аминотиазола образуется его хлоргидрат, который плавится при 220°. Согласно литературным данным, т. пл. 175° [3].

Найдено %: Cl 14,84

$C_{11}H_{13}N_2S \cdot Cl$ . Вычислено %: Cl 14,76.

б) Из 4-фенил-3-хлорбутанола-2 и тиомочевины [3]. Полученный тиазол после трехкратной перекристаллизации из бензина плавился при 112—113° (не при 107°). Проба смешения с образцом, полученным из 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана, не дает депрессии точки плавления.

II. 4-Метил-5-(2,5-диметилбензил)-2-аминотиазол. При проведении взаимодействия 5 г (0,023 моля) 1-(2,5-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксипутана с 2 г (0,026 моля) тиомочевины, растворенными в 15 мл абсолютного спирта, согласно I описанию было получено 3,9 г (70,9%) 4-метил-5-(2,5-диметилбензил)-1-аминотиазола, плавящегося при 148—150°.

Найдено %: S 13,61

$C_{13}H_{18}N_2S$ . Вычислено %: S 13,79.

III. 4-Метил-5-(2,4-диметилбензил)-2-аминотиазол. Взаимодействие 2,9 г (0,0137 моля) 1-(2,4-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксипутана, растворенных в 10 мл абсолютного спирта, и 1,2 г (0,015 моля) тиомочевины осуществлено согласно I описанию, получено 2,0 г (65,7%) 4-метил-5-(2,4-диметилбензил)-2-аминотиазола, плавящегося при 123—124°.

Найдено %: S 13,84

$C_{13}H_{18}N_2S$ . Вычислено %: S 13,79.

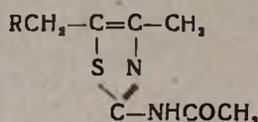
IV. 4-Метил-5-(2,4,6-триметилбензил)-2-аминотиазол. Смесь 5 г (0,022 моля) 1-(2,4,6-триметилбензил)-3-хлор-2,3-эпоксипутана, растворенных в 20 мл абсолютного спирта, и 2,3 г (0,03 моля) тиомочевины нагревалась на водяной бане в течение 18 часов, затем в вакууме водоструйного насоса спирт был отогнан, остаток промыт 10 мл бензола, растворен в кипящей воде и подщелочен водным раствором гидроокиси натрия. Получено 2,4 г осадка, который после перекристаллизации из бензина плавился при 167—169°. Выход 1,8 г (32,9%).

Найдено %: S 13,20  
 $C_{14}H_{18}N_2S$ . Вычислено %: S 13,01.

V. 4-Метил-5-а-нафтилметил-2-аминотиазол. Смесь 8 г (0,034 моля) 1-а-нафтил-3-хлор-2,3-эпоксидбутана (не перегнанного), 3,8 г (0,05 моля) тиомочевинки и 30 мл абсолютного спирта нагревалась с обратным холодильником в течение 18 часов. После перегонки спирта остаток был промыт бензином, растворен в спирте (около 100 мл), затем был добавлен раствор 2 г едкого натра, 2/3 спирта отогнаны под вакуумом водоструйного насоса, к остатку добавлено около 150 мл воды. Получено 7,7 г вещества, которое после перекристаллизации из спирта весило 4,5 г (51,7%) и плавилось при 188—189°.

Найдено %: S 12,81  
 $C_{16}H_{14}N_2S$ . Вычислено %: S 12,60.

Взаимодействием 2-метил-5-арилметил-2-аминотиазолов и уксусного ангидрида [7] получены соответствующие ацетильные производные. Они приведены в таблице.



R	Растворитель перекристаллизации	Т. пл. в °C	Анализ Cl в %	
			найдено	вычислено
$C_6H_5$	водный спирт	164	13,01	13,00
2,5-( $CH_3$ ) <sub>2</sub> $C_6H_3$	водный спирт	151	11,72	11,68
2,4-( $CH_3$ ) <sub>2</sub> $C_6H_3$	спирт	169—170	11,89	11,68
2,4,6-( $CH_3$ ) <sub>3</sub> $C_6H_2$	"	238—239	11,34	11,11
$\alpha$ - $C_{10}H_7$	"	164—165	11,03	10,81

### Выводы

1. Впервые исследовано взаимодействие 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиомочевинкой и тем самым разработан новый метод получения 2-аминотиазолов.

2. Получено пять 5-арилметил-4-метил-2-аминотиазолов и их ацетилпроизводных.

Ереванский государственный университет  
 Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 18 X 1960

## Ս. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

## 1-ՔԼՈՐ-1,2-ԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Հաղորդում II: Մի քանի 2-ամինաթիազոլինների սինթեզ

## Ա մ փ ո փ ո լ մ

1-Քլոր-1,2-էպօքսիդային խումբ պարունակող միացությունների սահմանափակ թվով փոխարկումներ ուսումնասիրել են Պրիլիժայեվը և Մուսսերոնն ու իր աշխատակիցները: Մեզ հետաքրքրեց այդ միացությունների այլ փոխարկումների ուսումնասիրությունը:

Ներկա աշխատանքում շարադրված են 1-քլոր-1,2-էպօքսիդների և թիոմիդանյութի փոխազդեցությունից ստացված արդյունքները: Իբրև 1-քլոր-1,2-էպօքսիդներ օգտագործել ենք 1-արիլ-3-քլոր-2,3-էպօքսիդատաններ, Նրանց և թիոմիդանյութի փոխազդեցությունից ստացել ենք 5-արիլմեթիլ-4-մեթիլ-2-ամինաթիազոլիններ, որոնց կառուցվածքն ապացուցել ենք նրանցից մեկը հալտնի կղանակով ստանալու միջոցով:

Ստացել ենք նաև այդ ամինաթիազոլինների ացետիլային ածանցյալները: Առաջարկված է 1-քլոր-1,2-էպօքսիդներից ամինաթիազոլինների առաջացման սխեման:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. A. Prileschajew, Ber. 59 B, 194 (1926).
2. M. Mousseron, R. Jacquier, Bull. soc. chim. France 1950, 698; M. Mousseron, F. Winternitz, R. Jacquier, C. r. 233, 1014 (1946); M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdoun, Bull. soc. chim. France 1952, 1049.
3. M. M. Kopp, Bull. soc. chim. France 1852, 582.
4. F. N. Ghosh, S. Dutta, Chem. Abstr. 49, 4580 (1955).
5. F. G. Borgwell, H. M. Andersen, J. Am. Chem. Soc. 75, 4959 (1953).
6. А. А. Дургарян, С. А. Туманян, Изв. АН АрмССР, ХИ 13, 263 (1960).
7. С. Вайбель, Идентификация органических соединений. ИЛ, Москва, 1957, 202.