

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.78+541.623+543.42

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРИГАЛОИДМЕТИЛ-КАРБИНОЛОВ

1. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗОЛИНОВ-4

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

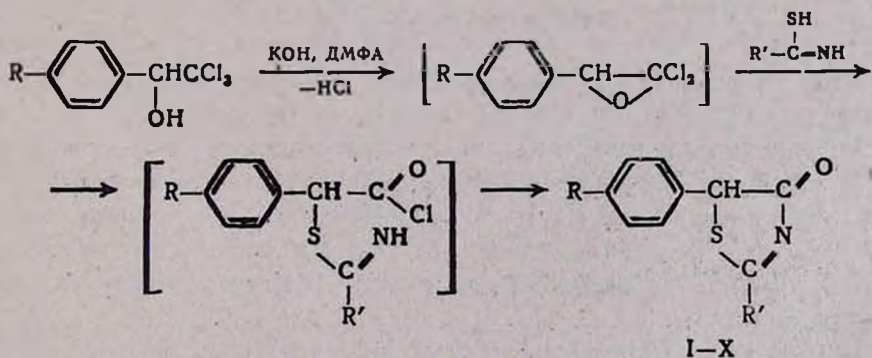
Поступило 15 XI 1985

Изучена реакция арилтрихлорметилкарбинолов с тиацет(бенз)амидами в условиях основного катализа. ИК, УФ, ПМР, масс-спектральными методами показано, что полученные 2,5-дизамещенные триазилины-4 существуют в кетоенольной формах.

Табл. 1, библи. ссылок 7.

Реакция арилтрихлорметилкарбинолов с тиамидами кислот мало изучена. В литературе имеется лишь работа Риви, где осуществлена реакция фенилтрихлорметилкарбинола с тиацетамидом в среде этиленгликоля в присутствии КОН, приведшая к 2-метил-5-фенилтриазилину-4 с 18% выходом [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие арил (фенил-, *n*-толил-, *n*-хлорфенил-, *n*-бромфенил-, *n*-фторфенил-) трихлорметилкарбинолов с тиацет(бенз)амидами в присутствии КОН в среде ДМФА. В результате были получены 2,5-дизамещенные триазилины-4 с выходами 48—85%. Схема реакции включает в себя две стадии: отщепление под влиянием основного комплекса ДМФА-КОН хлористого водорода с образованием промежуточного дихлорэпоксида [2] и размыкание цикла в результате нуклеофильной атаки аниона реагента с последующим замыканием интермедиата в продукт реакции.



R=H, CH₃, *n*-Cl, *n*-Br, *n*-F; R'=CH₃, C₆H₅

Низкий выход выделенного аддукта в работе [1] связан с неудачным подбором растворителя, т. к. известно, что спирты легко разлагают промежуточно образующиеся тиаминоэфиры [3, 4].

О структуре тиазолинонов-4 в литературе имеются весьма разноречивые данные; одни авторы отдают предпочтение кетоформе [3, 4], другие—енольной [1]. В ИК спектре 2-метил-5-фенилтиазолинона-4 в смеси вазелиновое масло- CCl_4 имеется полоса поглощения при 1695 см^{-1} (СО амидн.), в ДМСО эта полоса исчезает и появляется широкая полоса при $3400\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, характерная для ассоциированной ОН группы. В спектрах ПМР, снятых в Pu-d_5 , имеются следующие сигналы: (δ , м. д.): 7,8—7,2 м (5Н, Ph), 5,2 ш. с (1Н, ОН) и 2,86 с (3Н, CH_3), при добавлении к раствору CF_3COOD (или снятии спектра в CF_3COOD) наблюдается тенденция сигналов ароматических протонов к проявлению магнитной эквивалентности и они появляются в виде синглета при 7,5 м. д. Вместе с этим исчезает синглет протона ОН группы. Следовательно, Pu-d_5 стабилизирует енольную форму вследствие образования водородной связи, а CF_3COOD —кетоформу, в которой вращение фенильного ядра свободно.

Для характеристики положения таутомерного равновесия использован метод отношения оптических плотностей таутомерной смеси— λ_{max} таутомерных форм. В УФ спектрах, снятых в этаноле, имеются три максимума при 313, 251 и 226 нм; первый и третий из которых соответствуют хромофорам $\text{C}=\text{CONH}$ и $\text{CHC}=\text{O}$. В интервале температур 30—60° отношение экстремумов таутомерных форм не меняется, что указывает на малый энергетический барьер кетоенольного перехода.

Совокупность спектральных данных показывает, что 2,5-дизамещенные тиазолиноны-4 существуют в кетоенольных формах, а сдвиг равновесия к той или иной форме протекает под влиянием стабилизирующих факторов применяемых растворителей.

Полученные данные хорошо согласуются с работой [6], в которой высокую кислотность С-Н кислоты авторы коррелируют с 3d-орбитальным эффектом α -атома серы.

Синтезированные 2,5-дизамещенные тиазолиноны-4 проявляют слабую антистафилококковую активность.

Экспериментальная часть

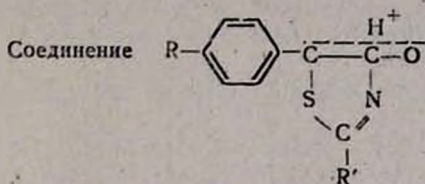
ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле с CCl_4 и в ДМСО, УФ спектры—на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в этаноле, спектры ПМР—на приборе «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт ТМС или ГМДС, растворители CF_3COOD , Pu-d_5 . Масс-спектры получены на приборе МХ-1320, с прямым вводом образца в зону ионизации при 50 эВ. ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—пропанол : вода : гексан—3 : 3 : 4, проявление—парами йода.

Исходные арилтрихлорметилкарбинолы синтезированы по [7] с 10-кратным избытком ароматического углеводорода.

Общая методика получения 2,5-дизамещенных тиазолинонов-4. К раствору 0,2 моля КОН в 50 мл ДМФА при—8° и перемешивании приливают смесь 0,05 моля карбинола и 0,1 моля тиамида в 100 мл ДМФА. Перемешивание продолжают еще 4 ч при 40°. Образовавшийся

KCl отфильтровывают, фильтрат разбавляют равным объемом воды и при охлаждении льдом титруют 1N раствором HCl до pH 7. Образовавшиеся хлопья отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона. Выходы и константы полученных 2,5-дизамещенных тиазолинонов-4 приведены в таблице.

Таблица



Соединение	R	R'	Выход, %	R _f	Т. пл., °C	Брутто-формула	M ⁺
I	H	CH ₃	48	0,84	204—206	C ₁₀ H ₉ OSN	191
II	<i>n</i> -CH ₃	CH ₃	40	0,84	228—230	C ₁₁ H ₁₁ OSN	205
III	<i>n</i> -F	CH ₃	45	0,81	236—238	C ₁₀ H ₈ OSNF	209
IV	<i>n</i> -Cl	CH ₃	59	0,85	231—233	C ₁₀ H ₈ OSNCl	233
V	<i>n</i> -Br	CH ₃	62	0,78	186—188	C ₁₀ H ₈ OSNBr	270
VI	H	C ₆ H ₅	80	0,81	215—217	C ₁₃ H ₁₁ OSN	253
VII	<i>n</i> -CH ₃	C ₆ H ₅	76	0,85	225—227	C ₁₄ H ₁₃ OSN	267
VIII	<i>n</i> -F	C ₆ H ₅	79	0,70	226—228	C ₁₃ H ₁₀ OSNF	271
IX	<i>n</i> -Cl	C ₆ H ₅	83	0,84	243—245	C ₁₃ H ₁₀ OSNCl	287
X	<i>n</i> -Br	C ₆ H ₅	85	0,84	234—236	C ₁₃ H ₁₀ OSNBr	331

ՀԱՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

1. 2,5-ԴԻՏՆՎԱԿԱՎԱԾ ԹԻԱԶՈԼԻՆՈՆ-4-ԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿՍՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է արիլ(ֆենիլ-, պ-քլորֆենիլ-, պ-բրոմֆենիլ-, պ-ֆտորֆենիլ-)տրիքլորմեթիլկարբինոլների ռեակցիան թիոացետ(բենզ)ամիդների հետ հիմնային կատալիզի պայմաններում: Իկ, ՊՄՌ, ՈւՄ և մասս-սպեկտրոսկոպիական մեթոդներով ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արդյունքում ստացվող 2,5-դիտեղակաված թիազոլինոն-4-երը գոյություն ունեն կետո-հնդային տաուտոմերային ձևերով: Սինթեզված միացություններն ունեն թույլ հալաբալտերիային ակտիվություն:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF TRIHALOMETHYLCARBINOLS

1. SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 2,5-DISUBSTITUTED THIAZOLIN-4-ONES

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN and A. A. AVETISSIAN

The reaction between aryl (phenyl-, *p*-chlorophenyl-, *p*-bromophenyl-, *p*-fluorophenyl-) trichloromethylcarbinols and thioacet(benz) amides under conditions of basic catalysis has been investigated. It has been demonstrated by IR, UV, PMR and mass-spectral methods that the

2,5-disubstituted thiazolin-4-ones thus obtained exist in keto-enolic tautomer forms. The synthesized compounds exhibit slightly expressed forms antibacterial activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Reeve W., Barron E. R. — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, № 13, p. 1917.
2. Reeve W., Mc Kee J. R., Brown R., Lakshmanan S., Mc Kee G. A. — Can. J. Chem., 1980, vol. 58, № 5, p. 485.
3. Chabrier P., Renard H., Smarzewska K. — Bull. soc. chim. France, 1949, № 45, p. 237.
4. Степанов Ф. Н., Мусеева З. З. — ЖОХ, 1955, т. 25, № 6, с. 1170.
5. Jensen K. A., Grossland S. — Acta Chem. Scand., 1963, vol. 17, № 1, p. 144.
6. Oae S., Tagaki W., Ohno A. — Tetrah., 1964, vol. 20, № 2, p. 417.
7. Dinesmann A. — C. R., 1905, vol. 141, p. 201.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 688—693 (1986 г.)

УДК 548.737

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРИГАЛОИДМЕТИЛ-КАРБИНОЛОВ

II. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 2-МЕТИЛ-5-ФЕНИЛТИАЗОЛИНОНА-4

Л. Х. ГАЛСЯН, А. А. КАРАПЕТЯН, А. О. ГУКАСЯН,
А. А. АВETИСЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Ереванский государственный университет
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1986

Проведено рентгенструктурное исследование 2-метил-5-фенилтиазолинона-4 и установлена геометрия и конфигурация его молекулы. Показано, что в кристалле соединение существует в ОН-форме и молекулы расположены в виде centrosymmetric димеров с водородными связями N...HO длиной 2,70 Å, а ароматическое кольцо повернуто в отношении гетероцикла на 10°.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что в растворах 2,5-дизамещенных тиазолинонов-4, полученных реакцией арилтрихлорметилкарбинолов с тиоамидами кислот, существует keto-енольная таутомерия, и сдвиг в сторону той или иной формы можно осуществить, используя стабилизирующие свойства растворителей [1].

