

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.953+547.78

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ(АРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОКСАЗОЛОВ
ИЗ ИМИНОЭФИРОВ

Нами найдено, что получение 2-замещенных бензоксазолов конденсацией *o*-аминофенола с иминоэфирами, описанное всего на одном—двух примерах¹, является общим методом и что взаимодействием *o*-аминофенола с гидрохлоридами иминоэфиров, например в хлороформе, при перемешивании в течение 3—6 часов можно синтезировать различные 2-алкил(арил)замещенные бензоксазолы с хорошим выходом уже при комнатной температуре. Указанным образом получены следующие бензоксазолы: 2-метил-, выход 76%, т. кип. 88—88,5° (12 мм), d_4^{20} 1,1294, n_D^{20} 1,5490. Найдено: С 72,47; Н 5,35; N 10,60%. C_8H_7NO . Вычислено: С 72,18; Н 5,26; N 10,52%; 2-перфторметил-*, 52,5%, т. кип. 62,5—63° (19 мм), d_4^{20} 1,3571, n_D^{20} 1,4579. Найдено: С 51,37; Н 2,35; N 7,59%. $C_8H_4F_3NO$. Вычислено: С 51,35; Н 2,16; N 7,48%; 2-*n*-пропил-, 70%, т. кип. 97° (8 мм), d_4^{20} 1,0592, n_D^{20} 1,5335. Найдено: С 74,61; Н 6,82; N 8,78%. $C_{10}H_{11}NO$. Вычислено: С 74,55; Н 6,77; N 8,69%; 2-перфтор-*n*-пропил-**, 55%, 85° (22 мм), d_4^{20} 1,5028, n_D^{20} 1,4198. Найдено: С 41,60; Н 1,50; N 4,68%. $C_{10}H_4F_7NO$. Вычислено: С 41,80; Н 1,39; N 4,86%; 2-бензил-, 70%, т. кип. 175° (9 мм), т. пл. 28—30°, n_D^{20} 1,5990 (переохлажденный расплав). Найдено: N 6,64%. $C_{14}H_{11}NO$. Вычислено: N 6,70%; 2-фенил-, 82,5%, т. пл. 101—102° (из спирта). Найдено: N 6,95%. $C_{13}H_9NO$. Вычислено: N 7,18%; 1,2-ди(бензоксазолил-2)-этан***, 55%, т. пл. 191—192° (из спирта). Найдено: С 72,42; Н 4,58; N 9,96%. $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Вычислено: С 72,72; Н 4,54; N 10,61%; 1,4-ди(бензоксазолил-2)бутан****, 70%, т. пл. 129,5—130,2° (из спирта). Найдено: С 74,06; Н 5,48; N 9,69%. $C_{18}H_{16}N_2O_2$. Вычислено: С 73,96; Н 5,48; N 9,59%.

2-алкил(арил)замещенные бензоксазолы можно с успехом получать также конденсацией *o*-аминофенола с иминоэфирами в виде свободных оснований. Реакцию проводят в безводном диоксане и перемешивают несколько часов при 98—100°. Однако в этом случае выходы бензоксазолов несколько ниже.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. King, R. Acheson, J. Chem. Soc., 1949, 1396.
2. Е. Л. Зайцева, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, В. П. Базов, Р. М. Гитина, Л. Г. Петрова, И. М. Филатова, ЖВХО, 1963, 8, 353.
3. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, Г. И. Браз, Л. Г. Петрова, В. П. Базов, ЖОХ, 1964, 34, 2816.

Физико-химический институт
им Л. Я. Карпова, Москва

Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович
Поступило 7 V 1964

* Из метилового эфира иминотрифторуксусной кислоты² в присутствии 1 экв CF_3COOH .

** Из метилового эфира иминоперфтормасляной кислоты³ в присутствии 1 экв C_2F_7COOH .

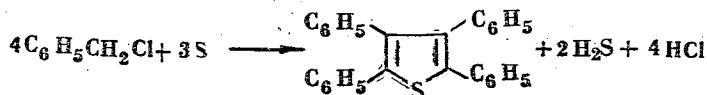
*** Из дигидрохлорида диэтилового эфира бисиминоянтарной кислоты.

**** Из дигидрохлорида диэтилового эфира бисиминоадипиновой кислоты.

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТЕТРАФЕНИЛТИОФЕНА, 2-ФЕНИЛ-3-ХЛОРТИОНАФТЕНА И ТИОНАФТЕНО[3,2-*b*]- ТИОНАФТЕНА

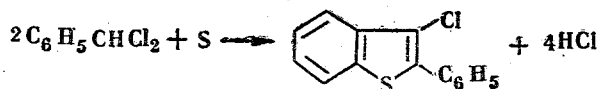
При изучении взаимодействия элементарной серы с арилгалогеналканами нами найдены новые методы синтеза тетрафенилтиофена (I), 2-фенил-3-хлортионафтена (II) и тионафтен[3,2-*b*]тионафтена (III).

I (т. пл. 185°) образуется с выходом 68% при реакции серы с хлористым бензилом, протекающей при 200—240° по схеме:



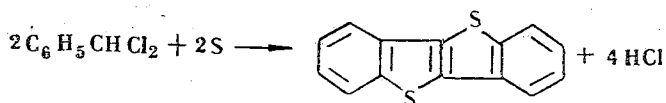
Продуктом проведенной в тех же условиях реакции серы с *n*-хлорбензилбромидом является ранее неизвестный тетраakis-*n*-хлорфенилтиофен (выход 25—30%). Найдено: С 63,51; Н 3,20; S 6,23; Cl 26,79%. $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{S}$. Вычислено: С 63,87; Н 3,05; S 6,09; Cl 26,99%.

Хлористый бензилиден взаимодействует с серой при 220—250°, образуя II (выход 51%):



Это соединение, также ранее не описанное в литературе, имеет т. пл. 64°. Найдено: С 68,5; Н 3,54; S 13,28; Cl 14,23%. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SCl}$. Вычислено: С 68,70; Н 3,70; S 13,10; Cl 14,48%.

Проведение реакции серы с бензилиденхлоридом при более высокой температуре (250—300°) приводит к образованию III с выходом свыше 60% (т. пл. 215°).



Бромистый бензилиден реагирует с серой по аналогичной схеме, однако выход III оказывается ниже 10%.

В противоположность моно- и дихлорпроизводному бензотрихлорид при длительном нагревании с серой до 225—240° практически с нею не взаимодействует.

УДК 547.859+542.959

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДО[4,5-*b*][1,4]ТИАЗИНА

Система пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазина почти не изучена. Описан лишь метод синтеза некоторых 5Н,7Н-пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазинов-6^{1,2}. С целью получения производных системы пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазина нами изучена реакция 5-амино-6-меркаптопиримидинов с α -галогенкетонами.

Взаимодействием 4-метокси-5-амино-6-меркаптопиримидина с α -бром-ацетофеноном и его *n*-бромзамещенным синтезированы, соответственно, 4-метокси-6-фенил- и 4-метокси-6(*n*-бромфенил)пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазины (I и II). Реакцией 2,5-диамино-4-метил-6-меркаптопиримидина с хлорацетоном, α -хлорэтилметилкетон, бромацетофеноном и его *n*-бром- и *n*-нитрозамещенными получены соответствующие 2-амино-4-метил-6-алкил (арил)пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазины (III—VII).

4-Метокси-6-фенилпиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазин (I), т. пл. 176—178° (из этанола). Найдено: С 60,84; Н 4,51; N 16,23; S 12,43%. $C_{13}H_{11}N_3OS$. Вычислено: С 60,68; Н 4,32; N 16,33; S 12,46%.

4-Метокси-6-(*n*-бромфенил)пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазин (II), т. пл. 175—177° (из этанола). Найдено: С 46,50; Н 2,98; Br 23,80; N 12,55; S 9,66%. $C_{13}H_{10}BrN_3OS$. Вычислено: С 46,44; Н 2,99; Br 23,77; N 12,50; S 9,54%.

2-Амино-4,6-диметилпиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазин (III), т. пл. 223—224° (из диметилформамида). Найдено: С 49,49; Н 5,04; N 29,04; S 16,42%. $C_8H_{10}N_4S$. Вычислено: С 49,45; Н 5,20; N 28,83; S 16,50%.

2-Амино-4,6,7-триметилпиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазин (IV), т. пл. 200—202,5° (из этанола). Найдено: С 52,15; Н 5,97; N 26,91; S 15,24%. $C_9H_{12}N_4S$. Вычислено: С 51,89; Н 5,80; N 26,90; S 15,39%.

2-Амино-4-метил-6-фенилпиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазин (V), т. пл. 281—282° (из этанола). Найдено: С 60,60; Н 4,55; N 22,15; S 12,41%. $C_{13}H_{12}N_4S$. Вычислено: С 60,91; Н 4,72; N 21,86; S 12,51%.

2-Амино-4-метил-6-(*n*-бромфенил)пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазин (VI), т. пл. 240—242° (из смеси этанол—диметилформамид, 2:1). Найдено: С 46,29; Н 3,20; Br 23,62; N 16,91; S 9,67%. $C_{13}H_{11}BrN_4S$. Вычислено: С 46,57; Н 3,08; Br 23,84; N 16,71; S 9,56%.

2-Амино-4-метил-6-(*n*-нитрофенил)пиримидо[4,5-*b*][1,4]тиазин (VII), т. пл. >300° (из диметилформамида). Найдено: С 51,52; Н 3,66; N 22,91; S 10,65%. $C_{13}H_{11}N_5O_2S$. Вычислено: С 51,81; Н 3,68; N 23,37; S 10,64%.

Перед отправлением этого письма в редакцию появилось сообщение о получении соединения I и его 4-гидразинопроизводного³.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Rose, J. Chem. Soc., 1952, 3448.
2. M. Ishidate, H. Juki, Chem. Pharm. Bull., 1960, 8, 131.
3. E. Taylor, E. Garcia, J. Org. Chem., 1964, 29, 2121.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе, Москва.

Т. С. Сафонова, М. П. Немерюк

Поступило 5 X 1964