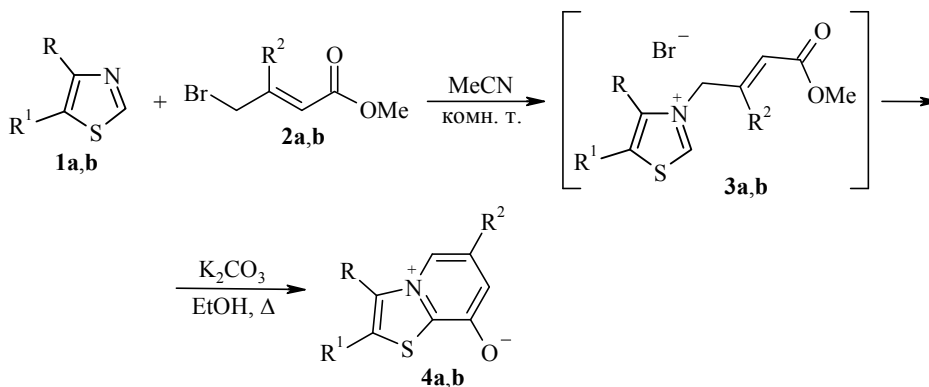


СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ (БЕНЗ)ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИДИНОВ

Ключевые слова: бензтиазол, γ -бромкротонаты, 4-метилтиазол, пиридо[2,1-*b*]-[1,3]бензтиазол-10-ий-4-олат, [1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ий-8-олат, гетероциклизация.

Ранее нами был разработан метод синтеза имидазо[1,2-*a*]пиридинов, основанный на достройке пиридинового кольца к *N*-алкилимидазолам [1]. Этот метод заключается в кватернизации *N*-алкилимидазолов под действием γ -галоген- α,β -ненасыщенных кетонов и последующей гетероциклизации полученных имидазолиевых солей. Эта реакция может быть успешно распространена и на соответствующие эфиры – производные γ -галогенкротоновой кислоты.



1, 3, 4 a R = Me, R¹ = H; **b** R+R¹ = -CH=CH-CH=CH-; **2, 3, 4 a** R² = H, **b** R² = Me

γ -Галогенкротонаты **2a,b** легко взаимодействуют с 4-метилтиазолом **1a** и бензтиазолом **1b**, образуя соответствующие тиазолиевые соли **3a,b**. Соединения **3a,b** представляют собой тяжёлые маслянистые жидкости которые не были выделены в кристаллическом состоянии, но тем не менее могут быть

очищены до чистоты ~95% (по данным спектроскопии ЯМР ^1H) промыванием диэтиловым эфиром. Полученные соли **3a,b** растворяли в этаноле и в присутствии карбоната калия кипятили в течение 2 ч, в результате чего происходила циклизация в тиазолпиридинийолаты **4a,b**. Таким образом, превращение тиазолов **1a,b** в соединения **4a,b** может быть осуществлено в виде двухстадийного процесса с использованием интермедиатов **3a,b** без дополнительной очистки. Соединения **4a,b** имеют мезоионное строение с разделёнными зарядами на атомах азота и кислорода и образуют кристаллогидраты с одной молекулой воды. Колебания связи $\text{C}-\text{O}^-$ в олатах, изученные ранее [2], относятся к характеристичным и проявляются при частотах гораздо ниже частот нормальных колебаний карбонильной группы. В наших образцах это колебание имеет частоту 1573 и 1578 cm^{-1} . Присутствие молекулы воды подтверждается малоинтенсивной полосой поглощения около 1615 cm^{-1} , связанной с деформационными колебаниями, а широкая полоса с условным центром около 3400 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{H}$ как составного фрагмента ассоциата олата с молекулой воды. Следует отметить, что включение молекул воды в структуру является характерной особенностью для веществ мезоионной природы, например *N*-алкилпиридиний-3-олаты описаны в виде гидратов [3].

Таким образом, в настоящей работе показана ранее неизвестная гетероциклизация на базе γ -бромкротонатов с образованием тиазолпиридиний-олатов.

ИК спектры зарегистрированы на приборе Perkin Elmer Spectrum BX в таблетках KBr. УФ спектр – на приборе UV/VIS Spectrometer Lambda 20 в MeOH. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker Avance DRX-500 (500 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на универсальном CHNS-анализаторе vario MICRO cube, для определения галогенов использован метод Шенигера. Температуры плавления определены в пирексовых капиллярах на приборе Тиле и не исправлены.

3-Метил[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ий-8-олат (4a). Смесь 0.30 г (3.0 ммоль) 4-метилтиазола (**1a**) и 0.54 г (3.0 ммоль) метил-4-бромбут-2-еноата (**2a**) в 20 мл MeCN оставляют при комнатной температуре на ночь. Раствор упаривают, остаток растворяют в 20 мл EtOH, добавляют 0.50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 и кипятят в течение 2 ч. Раствор охлаждают, фильтруют, упаривают. Полученный остаток промывают ацетоном. Выход 0.41 г (82%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 259–261 °C (ацетон). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3483, 3410, 2961, 1615, 1573, 1436, 1276, 1201, 1039, 765. УФ спектр (MeOH), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 346 (3.96), 374 (3.38). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.64 (3H, с, CH_3); 6.95 (1H, д, $J = 8.0$, H-7); 7.57 (1H, д, д, $J = 6.0$, $J = 8.0$, H-6); 8.04 (1H, с, H-2); 8.17 (1H, д, $J = 6.0$, H-5). Найдено, %: C 52.16; H 4.90; N 7.58; S 17.13. $\text{C}_8\text{H}_7\text{NOS} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 52.44; H 4.95; N 7.64; S 17.50.

2-Метилпиридо[2,1-*b*][1,3]бензтиазол-10-ий-4-олат (4b). Смесь 1.15 г (8.5 ммоль) бензтиазола (**1b**) и 1.80 г (9.4 ммоль) метил-4-бром-3-метилбут-2-еноата (**2b**) в 60 мл MeCN оставляют при комнатной температуре на ночь. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток растворяют в 60 мл EtOH, добавляют 1.52 г (11.0 ммоль) K_2CO_3 и кипятят в течение 2 ч. Раствор охлаждают, фильтруют, упаривают, остаток промывают ацетоном. Выход 0.82 г (45%), коричневые кристаллы, т. пл. 224–225 °C (ацетон). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3431, 3054, 1578, 1542, 1475, 1454, 1364, 1323, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.35 (3H, с, CH_3); 6.64 (1H, с, H-3); 7.70–7.81 (2H, м, H-7,8); 8.30 (1H, д, $J = 8.0$, H-6); 8.61 (1H, д, $J = 8.0$, H-9); 8.64 (1H, с, H-1). Найдено, %: C 61.59; H 4.69; N 6.11; S 13.71. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NOS} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 61.78; H 4.75; N 6.00; S 13.74.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Potikha, V. Kovtunenکو, A. Turelyk, A. Turov, A. Tolmachev, *Synth. Commun.*, **38**, 2061 (2008).
2. A. Gebert, M. Barth, A. Linden, U. Widmer, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **95**, 737 (2012).
3. A. R. Katritzky, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. C*, 874 (1971):

А. В. Шелепук^{1*}, Л. М. Потиха¹, В. А. Ковтуненко¹

¹ *Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина
e-mail: oxetan@gmail.com*

Поступило 21.10.2012