



ПМР спектры синтезированных соединений

Номер соединения	Химический сдвиг $\delta$ м. д. ( $J$ , Гц)		
	2-С	5-С	4-С
VII	3,38 с (CH <sub>3</sub> )	1,26 с (CH <sub>3</sub> )	4,85 д (2,6) (H)
VIII	3,35 с (CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 0,96 д (7,0); (CH <sub>3</sub> ) 1,13—1,89 (CH <sub>2</sub> )	5,02 д (2,6) (H)
IX	3,58 с (CH <sub>3</sub> )	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 0,95 (7,0) (CH <sub>3</sub> ) 1,13—1,89 м (CH <sub>2</sub> )	5,12 д (2,6) (H)
X	3,12 с (CH <sub>3</sub> )	1,42 с (CH <sub>3</sub> ) 1,23 с (CH <sub>3</sub> )	5,53 д (3,0) (H) 6,83 д (3,0) (OH) *
XI	3,53 с (CH <sub>3</sub> )	7,00—7,58 м (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	2,01 с (CH <sub>3</sub> )
XII	6,20 с (NH <sub>2</sub> )	2,26 с (CH <sub>3</sub> )	6,58 с (H)
XIII	5,88 с (NH <sub>2</sub> )	1,15 т (7,0) CH <sub>3</sub> 2,56 м (7,0) CH <sub>2</sub>	
XIV	7,28—7,76 м (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 0,96 т (7,2) 2,40—2,0 м (CH <sub>2</sub> )	6,24 ушс (OH) *

\* При снятии спектров в дейтерохлороформе пики OH-групп исчезают

лосы поглощения в области 1555—1465, 1360—1320 см<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями скелета тиазола, полосы в области 1015—1200 см<sup>-1</sup> представляют собой плоскостные деформационные колебания C-H групп тиазольного кольца [7]. Наличие структурного фрагмента C=N подтверждается поглощением в области 1625—1650 см<sup>-1</sup> [7, 8]. В соединениях (XI, XIV, XV) присутствуют полосы поглощения фенильных радикалов и валентные колебания -ОН-групп в широкой области с максимумом 3420 см<sup>-1</sup>, в соединениях XII, XIII проявляются довольно интенсивные колебания NH<sub>2</sub>-группы в области 3270—3425 см<sup>-1</sup> [8].

В ПМР-спектрах тиазолов наиболее характеристично положение 2-CH<sub>3</sub>-группы (VII—X), резонансная полоса поглощения которой находится в области 3,12—3,58 м. д. в виде синглета, а также 4-H протона в области 4,95—5,12 м. д. для (VII—X) и 6,54—6,58 м. д. для (XII, XIII). В случае соединений XIV и XV появляется уширенная полоса поглощения OH-группы в области 6,24—6,83 м. д. в виде дублета ( $J=4,2$  Гц), исчезающая при снятии спектра в дейтерохлороформе. В соединениях XII и XIII резонансная полоса OH-группы проявляется в виде уширенного синглета с  $\delta$  5,88 м. д. (XIII) и 6,20 м. д. (XII). Структура соединений XIV, XV подтверждается также данными масс-спектрометрии, которые дают величину молекулярного иона 207 и 221 соответственно.

### Экспериментальная часть

Исходные 2-нитрооксираны (I—VI) получены по методике, описанной нами ранее [9]. ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr для кристаллических веществ и в тонком слое — для жидких. ПМР спектры сняты на радиоспектрометре «Varian HA-100-15Д» (100 МГц), внутренний стандарт — ГМДС. Масс-спектрометрические данные получены на приборе «Varian MAT-311» при 70 эВ с непосредственным вводом образца в ионный источник.

Таблица 2

## Характеристика соединений (VII—XV)

Номер соединения	Название	Выход %	$n_D^{20}$	$t_{\text{кип}}$ , °C/р, гПа	Найдено			Формула	Вычислено		
					С	Н	N		С	Н	N
VII	2,5-диметилтиазол	27	1,4896	30—31°/0,532	53,01	5,17	12,07	$C_5H_7NS$	53,56	5,35	12,48
VIII	2-метил-5-этилтиазол	26	1,4860	40°/0,532	56,34	6,98	10,72	$C_6H_9NS$	56,69	7,08	11,01
IX	2-метил-5-Н-пропилтиазол	30	1,4792	50°—55°/0,532	59,30	7,33	9,45	$C_7H_{11}NS$	59,57	7,79	9,92
X	2,5,5-триметил-4-окси-4,5-дигидротиазол	34	1,4746	52—55°/0,532	49,09	7,47	10,83	$C_6H_{11}NSO$	49,66	7,57	9,66
XI	5-фенил-2,4-диметилтиазол	32	1,5763	80—82°/0,399	60,28	5,54	7,24	$C_{11}H_{11}NS$	69,84	5,82	7,41
XII	2-амино-5-метилтиазол	36		98 *	40,99	4,81	24,06	$C_4H_6N_2S$	42,08	5,29	24,54
XIII	2-амино-5-этилтиазол	29		65 *	46,97	6,42	21,92	$C_5H_8N_2S$	46,85	6,29	21,85
XIV	2-фенил-5-этил-4-окси-4,5-дигидротиазол	38		75 *	62,03	6,17	6,34	$C_{11}H_{13}NSO$	63,71	6,28	6,71
XV	2-фенил-5-изопропил-4-окси-4,5-дигидротиазол	36		100 *	62,96	6,13	5,45	$C_{12}H_{15}NSO$	65,16	6,94	6,34

\* Приведены температуры плавления веществ.

**Замещенные триазолы (VIII — XI, XIV, XV).** К раствору 7,5 г (0,1 г-моля) тиоацетамида в 100 мл метилового спирта добавляли по каплям при перемешивании 0,1 г-моля нитрооксирана (I—VI), температура при этом поднималась до 40—45° С и наблюдалось выделение окислов азота. Для завершения реакции после введения нитрооксирана смесь кипятили еще в течение 2 ч, после чего выливали в ледяную воду, продукты экстрагировали эфиром (3×30 мл), эфирные вытяжки промывали 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, водой, высушивали над сульфатом магния, растворители удаляли, остаток перегоняли при пониженном давлении. Константы полученных соединений (VII—XI, XIV, XV) представлены в табл. 2.

**Аминотриазолы (XII, XIII).** В раствор 7,6 г (0,1 г-моля) тиомочевины в водном диоксане (75%-ный раствор) добавили при перемешивании 0,1 г-моля нитрооксирана (I—III), при этом наблюдалось интенсивное разогревание и выделение окислов азота. После введения нитрооксирана раствор перемешивали в течение 2 ч при температуре 50-60° С, затем в реакционную смесь вносили карбонат калия до pH 8—9, продукт экстрагировали эфиром (3×100 мл), промывали водой, эфирные вытяжки высушивали, растворитель отгоняли, маслянистый остаток при стоянии медленно закристаллизовывался. Продукт перекристаллизовывали из толуола. Константы и выход аминотриазолов (XII, XIII) приведены в табл. 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Newman H., Angyer R. B.—Tetraedron, 1970, v. 26, p. 825.
2. Fischer R. H., Weitz H. M.,—Synthesis, 1976, p. 53.
3. Соколов Н. А., Тищенко И. Г., Ковганко Н. В.—ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 517.
4. Сб.: Органические реакции.— М., 1953, т. 6, с. 301.
5. Takeda A., Wada S., Tuju M., Tanaka H.—Bull. Soc. Chem. Japan, 1972, v. 45, p. 1217.
6. Takeda A., Tsubbii S., Wada S., Hitoshi K.—Bull. Soc. Chem. Japan, 1972, v. 45, p. 1217.
7. Suiselle D., Chontac L. L., Claude Jean.—J. Chem. Phys. et Phys-Chem. biol., 1975, v. 72, p. 527.
8. Беллами Л. ИК спектры сложных молекул.— М., 1963, с. 160.
9. Соколов Н. А., Чернов Ю. Г., Глазков Ю. В.—ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 2325.

Поступила в редакцию  
20.05.80.

Кафедра органической химии