

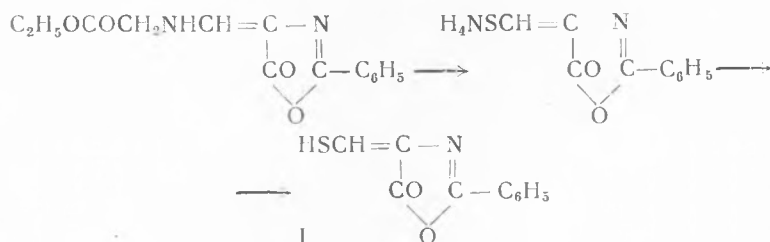
А. Я. БЕРЛИН и В. И. МАЙМИНД

**ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ.
2-ФЕНИЛТИАЗОЛ-4-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА
ИЗ 2-ФЕНИЛ-4-(КАРБЭТОКСИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛЕН)-
ОКСАЗОЛИН-5-ОНА**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 23 III 1948)

В опубликованном недавно реферате английского патента ⁽¹⁾ указано, что при действии сероводорода на раствор 2-фенил-4-(карбэтоксиметиламинометилена)-оксазолин-5-она в пиридине, содержащем около 2 мол. водного аммиака, образуется 2-фенил-4-меркаптометилена-оксазолин-5-он в виде его аммонийной соли, из которой был получен свободный меркаптан I с т. пл. 176°С.

Других характеристик этого не описанного в литературе вещества в реферате патента не имеется.



При повторении этого синтеза мы получили аммонийную соль в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 224,5° (без перекристаллизации).

Из водного раствора этой соли при подкислении соляной кислотой выделяется вещество в виде бесцветных игол, плавящихся при 176°, т. е. так, как указано в английском патенте.

3,440 мг вещества: 7,369 мг CO₂; 1,041 мг H₂O
6,640 мг » 0,286 мл N₂ (17,5°, 722 мм)
9,248 мг » 1,10 мл CH₄ (18°, 746 мм)
Найдено %: С 58,42; Н 3,38; N 6,59; [Н] 0,49
C₁₀H₇O₂NS (205). Вычислено %: С 58,53; Н 3,41; N 6,82; [Н] 0,487
M (по Рау) найдено 201,8; вычислено 205

По результатам элементарного анализа и определению молекулярного веса вещество с т. пл. 176° в точности соответствует эмпирической формуле меркаптометиленазлактона I, однако свойства его, совершенно неожиданно, оказались полностью противоречащими предполагаемой структуре.

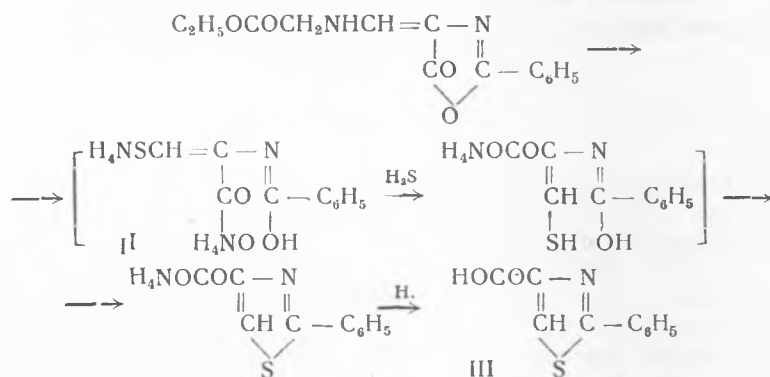
Вещество не содержит сульфгидрильной группы, так как не дает цветных реакций с хлорным железом, с нитропруссидом натрия и с нитритом и не реагирует с иодом. Оно легко растворимо в водных растворах бикарбоната, аммиака и едкого натра, но даже при нагревании с избытком едкого натра связывает только 1 мол. щелочи вместо 2 мол.

0,0640 г вещества: израсходовано 3 мл 0,1 N HCl

Найдено экв.: 213

$C_9H_6NS(COOH)$. Вычислено экв.: 205

На этом основании мы предположили, что реакция между 2-фенил-4-(карбэтоксиметиламинометил)-оксазолин-5-оном и сероводородом в присутствии аммиака протекает иначе, а именно, с образованием не 2-фенил-4-меркаптометиленоксазолин-5-она, а 2-фенил-4-тиазолкарбоновой кислоты III по схеме:



Повидимому, при действии сернистого аммония в этих условиях происходит замещение остатка эфира гликокола на сульфгидрильную группу и разрыв азлактонового цикла с образованием диаммонийной соли II; при дальнейшем насыщении реакционной смеси сероводородом группа $-SNH_4$ превращается в $-SH$, и происходит замыкание весьма устойчивого тиазолового цикла.

Действительно, по своим свойствам полученное нами вещество с т. пл. 176° оказалось совершенно идентичным с недавно описанной в литературе 2-фенил-4-тиазолкарбоновой кислотой^(2,3).

Были получены также хлорангидрид (т. пл. $97,5-98,5^\circ$) и амид (т. пл. $142-143^\circ$), которые в точности соответствовали хлорангидриду и амиду 2-фенил-4-тиазолкарбоновой кислоты⁽²⁾.

Таким образом, все свойства, константы и данные анализа полученного соединения и его производных с несомненностью подтверждают, что в результате реакции была получена 2-фенил-4-тиазолкарбоновая кислота.

Если водный раствор аммонийной соли подкислить не соляной кислотой, а уксусной, то выпадает мелкокристаллический осадок, не растворимый в органических растворителях, легко растворимый в водных щелочах и аммиаке и плавящийся с разложением при $204-206^\circ$. При попытке перекристаллизации этого вещества из воды была получена вышеописанная фенилтиазолкарбоновая кислота с т. пл. 176° . Та же кислота с т. пл. 176° получается и при растворении вещества с т. пл. $204-206^\circ$ в аммиаке с последующим подкислением соляной кислотой.

Все эти свойства, а также результаты анализа вещества с т. пл. $204-206^\circ$ указывают, что оно является кислотой аммонийной солью 2-фенил-4-тиазолкарбоновой кислоты, $C_9H_6NSCOONH_4 \cdot C_9H_6NSCOOH$,

которая при перекристаллизации из воды легко гидролизуется, превращаясь в свободную кислоту, выделяющуюся по охлаждению.

4,131 мг вещества: 8,478 мг CO_2 ; 1,360 мг H_2O

4,007 мг » 0,353 мл N_2 (20° , 717 мм)

9,871 мг » 1,89 мл 0 01 N H_2SO_4

Найдено %: C 55,97; H 3,68; N 9,68; $[\text{NH}_4]^+$ 3,45
Вычислено %: C 56,20; H 3,98; N 9,83; $[\text{NH}_4]^+$ 4,21
 $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2$ (427).

Действительно, при действии на эту соль щелочью выделяется аммиак в количестве, соответствующем вышеуказанной формуле.

Естественно, что эту же кислую соль оказалось возможным получить и при действии на раствор аммонийной соли фенилтиазолкарбоновой кислоты не уксусной, а соляной кислотой, если прибавлять последнюю осторожно и в количестве, не превышающем 50% от теории.

Выводы. 1. При действии сероводорода на раствор 2-фенил-4-(карбэтоксиметиламинометил)-оксазолин-5-она в пиридине в присутствии аммиака происходит преобразование оксазолинового цикла в тиазоловый с образованием аммонийной соли 2-фенил-4-тиазолкарбоновой кислоты.

2. Вещество с т. пл. 176° , описанное в английском патенте № 585145 как 2-фенил-4-меркаптометиленоксазолин-5-он, в действительности таковым не является.

3. 2-фенил-4-тиазолкарбоновая кислота образует плохо растворимую кислую аммонийную соль.

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

Поступило
2 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Barber, R. Slack and Ch. Sticking (May and Backer Ltd), Англ. патент № 585145, 30 I 1947; Chem. Abstr., 41, 4516 (1947). ² E. Huntress and K. Pfister, J. Am. Chem. Soc., 65, 1667 (1943); 65, 2167 (1943). ³ H. Erlenmeyer, P. Buchmann u. H. Schenkel, Helv. chim. Acta, 27, 1432 (1944).