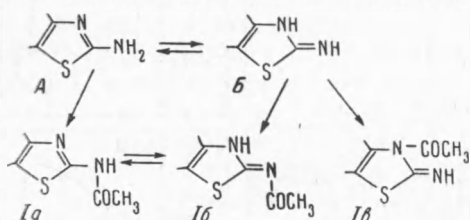


С. Г. БОГОМОЛОВ, Ю. Н. ШЕЙНКЕР и И. Я. ПОСТОВСКИЙ

**ИНФРАКРАСНЫЕ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ
ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОТИАЗОЛА**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 1 IX 1953)

В предыдущей работе (1) В. В. Кушкиным и одним из нас было показано, что при ацетилировании 2-амино-4-метилтиазола ацетильная группа становится к азоту аминогруппы (Ia, Ib) и что изомера Ic при этом не образуется.



Однако открытым оставался вопрос, какая из таутомерных форм (Ia, Ib) соответствует соединению, находящемуся вне реакции в кристаллическом состоянии или в растворе.

Чтобы выяснить этот вопрос, нами были сняты инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения продуктов ацетилирования 2-аминотиазола (I) (т. пл. 202—203°) (2), 2-амино-4-метилтиазола (II) (т. пл. 132—133°) (2), 2-амино-4,5-диметилтиазола (III) (т. пл. 146—147°), 2-амино-4-фенилтиазола (IV) (т. пл. 208—209°) (2) и 2-амино-4-метил-5-бромтиазола (V) (т. пл. 204—206°).

Для сравнения были сняты спектры метилированных продуктов с «закрепленным» строением тиазола и тиазолина, а именно 2-N-метилацетида-4-метилтиазола (VI) (т. пл. 110°) (2) и 2-3,4-диацетимида-3-метил-Δ⁴-тиазолина (VII) (т. пл. 113°) (2), т. е. соединений, соответствующих таутомерным формам Ia и Ib.

Строение соединений (VI) и (VII) можно считать строго установленным (см. (1)), поэтому они могут служить в качестве «эталонных» при спектроскопическом исследовании ацетильных соединений. Соединения (I—V) были получены ацетилированием соответствующих аминов нагреванием с уксусным ангидридом. Метод получения соединений (VI) и (VII) описан в сообщении (1). Для спектроскопического исследования все вещества были подвергнуты многократной перекристаллизации из спирта до постоянной температуры плавления.

Инфракрасные спектры в области 3000—800 см⁻¹ были сняты на регистрирующем спектрометре ИСП-14^δ с призмой из NaCl и в области

3700—3000 см^{-1} на приборе с призмой LiF*. Так как исследуемые вещества очень плохо растворимы в растворителях, употребляемых при съемке инфракрасных спектров поглощения, то они исследовались в виде суспензии в вазелиновом масле. Инфракрасные спектры поглощения соединений (I—VII) приведены на рис. 1, где по оси абсцисс отложены длины волн в микронах (или см^{-1}), а по оси ординат — процент пропускания.

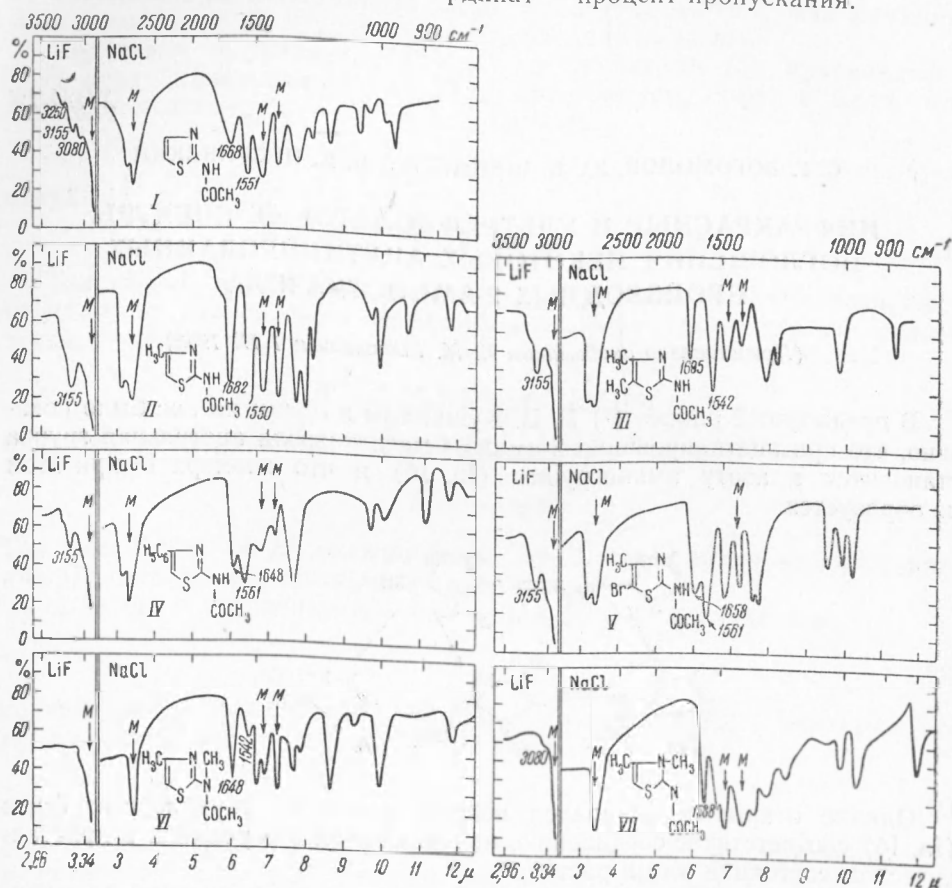


Рис. 1. Инфракрасные спектры

Существенное различие в спектрах «эталонных» соединений (VI) и (VII) наблюдается в области колебаний двойных связей (1500—1700 см^{-1}). Как известно из литературы (3), характерными для тиазольного кольца в инфракрасном спектре поглощения являются две полосы в области 1630 и 1520 см^{-1} . Как видно из рис. 1, соединение (VI) с заведомо тиазольным строением, в соответствии с этими данными, имеет две характерные полосы поглощения — при 1648 и 1542 см^{-1} . В то же время соединение (VII) с заведомо тиазолиновым строением показывает только одну полосу поглощения в области 1588 см^{-1} .

Рассматривая спектры соединений (I), (II), (III), (IV), (V), мы видим, что они, подобно спектру соединения (VI), содержат две полосы поглощения — в области 1650—1690 и 1535—1550 см^{-1} . Полоса 1588 см^{-1} , характерная для тиазолинового кольца (см. соединение (VII)), в спектрах ни одного из этих соединений не наблюдается. Это говорит о том, что рассматриваемые соединения в кристаллическом состоянии имеют строение, подобное (VI), т. е. являются ацетилированными 2-аминотиазолами.

* Возможность произвести измерения на приборе с призмой LiF нам была любезно предоставлена Д. Н. Шигориним, которому авторы выражают благодарность.

В области высоких частот в инфракрасных спектрах соединений (II), (III), (IV), (V) имеется одна характерная полоса поглощения при 3155 см^{-1} , которая должна быть отнесена к колебанию $> \text{NH}$ амидной группы, содержащейся в этих соединениях. Действительно, в метилированных соединениях (VI) и (VII) эта полоса отсутствует. Несколько иная картина наблюдается в спектре 2-ацетамидотиазола (I), где в области высоких частот наблюдается не только эта характерная полоса (3155 см^{-1}), но, кроме того, еще две полосы малой интенсивности (3250 и 3080 см^{-1}). Отнесение этих малоинтенсивных полос в спектре 2-ацетамидотиазола пока не выяснено.

Выводы о строении ацетильных производных (I) — (V), сделанные на основании изучения инфракрасных спектров, получили свое подтверждение при изучении ультрафиолетовых спектров поглощения.

Спектры были сняты для спиртовых растворов при помощи кварцевого спектрографа ИСП-22. Источником излучения служила водородная лампа. Фотометрирование производилось на микрофотометре МФ-2. В табл. 1 приведены длины волн максимумов поглощения и коэффициенты экстинкции в этих максимумах для исследуемых соединений.

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что ультрафиолетовые спектры поглощения эталонных соединений (VI) и (VII) сильно отличаются друг от друга. В спектре соединения (VI), отвечающем тиазольному строению, максимум поглощения лежит в области 2750 Å , $\lg \epsilon = 3,8$. Для соединения (VII) с тиазолиновым строением максимум поглощения лежит в области 3020 Å , $\lg \epsilon = 4,0$, т. е. значительно сдвинут в сторону длинных волн.

Сравнивая спектры соединений (I), (II), (III), (IV), (V) со спектрами соединений (VI) и (VII), можно видеть, что максимум поглощения для них находится в области 2680 — 2840 Å , т. е. в области, близкой к максимуму для тиазольного соединения (VI). Следовательно, рассмотренные соединения в спиртовых растворах существуют как производные 2-аминотиазола.

В области максимума тиазолина 3020 Å для всех этих соединений, за исключением соединения (I) (2-ацетамидотиазола), не наблюдается никаких полос поглощения. Лишь в соединении (I) в этой области на ниспадающей ветви кривой поглощения имеется небольшой выступ ($\lambda = 2960 \text{ Å}$, $\lg \epsilon = 2,96$), который может быть приписан наличию в спиртовом растворе соединения (I) части молекул в виде таутомерной тиазолиновой формы. По коэффициенту экстинкции содержание этой формы в спиртовом растворе можно оценить примерно в 3—7%.

Тот факт, что в спектрах остальных соединений не удается обнаружить отклонений на кривой в области 3020 Å , говорит о том, что в этих соединениях тиазолиновая таутомерная форма отсутствует (в условиях измерений).

Из всего сказанного следует, что в кристаллическом состоянии и в спиртовых растворах рассмотренные ацетилированные замещенные производные 2-аминотиазола имеют строение, соответствующее аминформе

Таблица 1

Максимумы поглощения

Соединения	$\lambda_{\text{макс}}$ в Å	$\lg \epsilon$
I	2680	3,91
	2960	2,96
II	2730	3,92
III	2800	3,94
IV	2690	4,19
	2300	4,32
V	2840	3,94
VI	2750	3,84
VII	3020	4,02

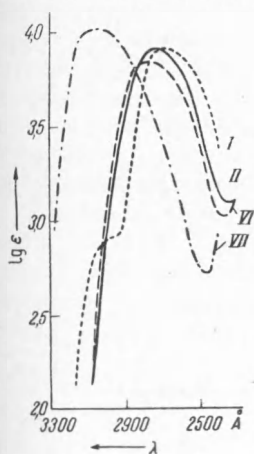


Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры

(Ia), и лишь в случае незамещенного 2-ацетамидотиазола в спиртовом растворе имеется некоторое содержание молекул таутомерной имино-формы (Iб).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск
Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
13 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Кушкин, И. Я. Постовский, ДАН 93, № 1 (1953). ² V. Trau-
manн, Lieb. Ann., 249, 37 (1888). ³ H. M. Randall, Infrared Determination of
Organic Structures, N. Y., 1949, p. 210.