СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА

Е.М.Бабаева, Ф.Н.Нагиев, А.М.Магеррамов, М.А.Аллахвердиев

Бакинский государственный университет

Синтезированы и охарактеризованы некоторые азометины, полученные по реакции 2-амино-4-фенилтиазола с различными альдегидами.

Тиазольный фрагмент входит в состав различных лекарственных препаратов, обладающих жаропонижающими, антимикробными, антигильментными свойствами [1],в состав витамина В₁, фермента кокарбоксилаза, антибиотика пенициллина [2]. Полученные на основе тиазола азометины являются лигандами аналитической химии [3]. Производные тиазола применяют в качестве антиоксидантов нефтепродуктов [4], ускорителей вулканизации каучуков

фотохромных соединениях [6].

Продолжая исследования в области синтеза различных производных тиазолов и изучения их функциональных свойств [7-12], были изучены реакции 2-амино-4фенил-1,3-тиазола (1) c различными альдегидами. Исходным соединением служил 2-амино-4-фенил-1,3-тиазол, который был синтезирован на основе реакции ацетофенона с тиомочевиной в присутствии йода [3]:

$$C_6H_5 \overset{O}{CCH_3} + H_2NCNH_2 \xrightarrow{J_2} C_6H_5 \xrightarrow{N} NH_2$$

При взаимодействии 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола (1) с различными альдегидами

были синтезированы и охарактеризованы некоторые азометины (II-IV):

$$C_6H_5$$
 N_{H_2}
 $N_{H_$

Синтезированные азометины (II-IV) представляют собой желтые кристаллы, которые перекристаллизовались из

этилового спирта. Физико-химические константы и выходы приведены в таблице.

Строение синтезированных соединений установлено на основании данных ИК и ЯМР ¹H ¹³C спектров. Во всех синтезированных азометинах (II-VI) появляются сильные полосы поглощения при 1527 и cm⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям двойной связи, непосредственно сопряженной с атомом азота. В спектре синтезированного азометина (VI) обнаружена широкая полоса поглощения в области 3445 см⁻¹, которая характеризует внутримолекулярную водородную связь между гидроксильной группой в фенильном радикале и фрагментом N=CH. Полоса поглощения, характерная для валентных колебаний первичного аминного фрагмента NH_2 , была выявлена. Валентные колебания связей СН ароматических колец выявлены при 3150-3000 см⁻¹.

B спектре ЯМР ^{1}H соединения (VI) сигналы трех протонов 5-бром-2-гидроксифенильного фрагмента находятся интервале 7.4-7.6 м.д. Единственный протон в тиазольном цикле обнаружен в области 7 м.д. Пять протонов в фенильном цикле, которые связаны в четырех положениях в тиазольном цикле, выявлены в области 8.1 м.д. в виде синглета. Сигнал протона в азометиновом фрагменте обнаружен при 9.4 м.д. в виде синглета. В самом слабом поле в области 11.5 м.д появляется сигнал единственного протона фенильного гидроксила.

В спектрах ЯМР ¹³С полученных веществ (II-VI) присутствуют сигналы ядер углерода тиазольного кольца (129-140 м.д). Сигнал ядер углерода в азометиновом фрагменте обнаружен в области 167 м.д.

ЯМР ¹Н ¹³С спектры азометинов (II-V) в основном подобны спектру соединения (VI), отличаются они лишь по имеющимся в составе различным заместителям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрофометре Nikolet Protege-460. Спектры ЯМР 1 Н и 13 С сняты на спектрометре Bruker-300 м Γ ц системе AVANCE. Тонкослойную хроматографию

соединений (I-IV) проводили на пластинках Silufol UV-254, в качестве элюента использовали изопропиловый спирт и гексан [3,5].

2-(2-Гидрокси-5'-бромбензилиденамино)-4-фенил-1,3-тиазол (VI). К 5.1 (0.025 моль) 2-гидрокси-5-бромбензальдегида в 10 мл этилового спирта прибавляли раствор 4.4 г (0.025 моль) 2-амино-4-фенилтиазола в 10 мл этилового спирта. Затем смесь нагревали до растворения реагирующих веществ при перемешивании в течение 1 ч при 75°С. После этого смесь охлаждали и добавляли 30 мл дистиллированной воды. Происходило помутнение и сгущение раствора. Оставляли реакционную смесь в течение часа. Выпадали светло-желтые кристаллы. Получено 4.6 г 2-(2'-гидрокси-5'-бромбензилиденамино)-4фенил-1,3-тиазола (VI). Выход составляет 52%. Т_{пл} 147-148°С. R_f=0.81. Найдено, %: С 53.27; 41.91; N 7.28; S 8.75; Br 22.53; C₆H₁₁N₂OSBr. Вычислено, %: С 53.49; Н 1.65; N 7.49; S 8.92; Br 22.24.

Аналогично получены и другие представители азометинов (II-V).

ЛИТЕРАТУРА

- Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.Ə., Qurbanova M.M. Dərman maddələrinin sintezi. Bakı: BDU-nun nəşriyyatı. 2007. 143 s.
- 2. Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.Ə. Həyat fəaliyyətinin kimyəvi əsasları. Bakı: BDU-nun nəşriyyatı. 2009. 287 s.
- 3. Садыгова С.Э., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. // ЖОХ. 2003. Т.73. №12. С. 2043.
- Келаров В.И., Грачева О.Г., Силин М.А. // Нефтепеработка и нефтехимия. 1997. №2. С.29.
- 5. Kurtzer F. Sulfur, Selenium and Tellerium, V.2. London, The Chem. Soc., 1973.P.13.
- 6. Общая органическая химия. Пер.с англ. Л.И.Беленього. 1985. Т.9. 481 с.
- 7. Садыгова С.Э., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. // ЖОрХ. 2008. Т.44. №2. С.1848.
- 8. Садыгова С.Э., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А., Векилова Т.М. //

- ЖПХ. 2004. Т.77. №5. С. 791.
- 9. Садыгова С.Э., Рзаева И.А. Магеррамов А.М. и др. // Нефтехимия. 2005. Т.45. №6. С. 470.
- 10. Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А., Алиева Р.А. и др. Тезисы I Международной научной конференции «Современные проблемы органической химии, экологии и биотехнологии».
- Луга. Россия. 2001. С. 87.
- 11. Magerramov A.M., Allakhverdiyev M.E., Sadiqova S.E. XVII Ulusal KImya Kongresi, 5-9 Temmuz. 2004. Kars-Twrkiye. OK-998.
- 12. Magerramov A.M., Allakhverdiyev M.E., Sadiqova S.E. at al. / The Younger European Chemists Conference. Czech Republic. Brno. 2005. P. 82.

2-AMİN-4-FENİLTİAZOL ƏSASINDA BƏZİ AZOMETİNLƏRİN SİNTEZİ

E.M.Babayeva, F.N.Nağıyev, A.M.Məhərrəmov, M.Ə.Allahverdiyev

2-Amino-4-feniltiazolun müxtəlif aldehidlər ilə reaksiyasından bəzi azometinlər sintez və xarakterizə edilmişdir.

SYNTHESIS OF SOME AZOMETINES ON THE BASIS OF 2-AMINO-4-FENILTIAZOL

Y.M.Babayeva, F.N.Nagiyev, A.M.Magerramova, M.A.Allahverdiyev

Synthesized and characterized some azometines obtained from reactions of 2-amino-4-feniltiazol with different aldehides.