

Ю. В. Гулбис, Р. Э. Валтер, Г. А. Карливан, М. Ф. Утинан

СИНТЕЗ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-(3,5,6-ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОН-2-ИЛ)ТИАЗОЛИН-2-ТИОНОВ

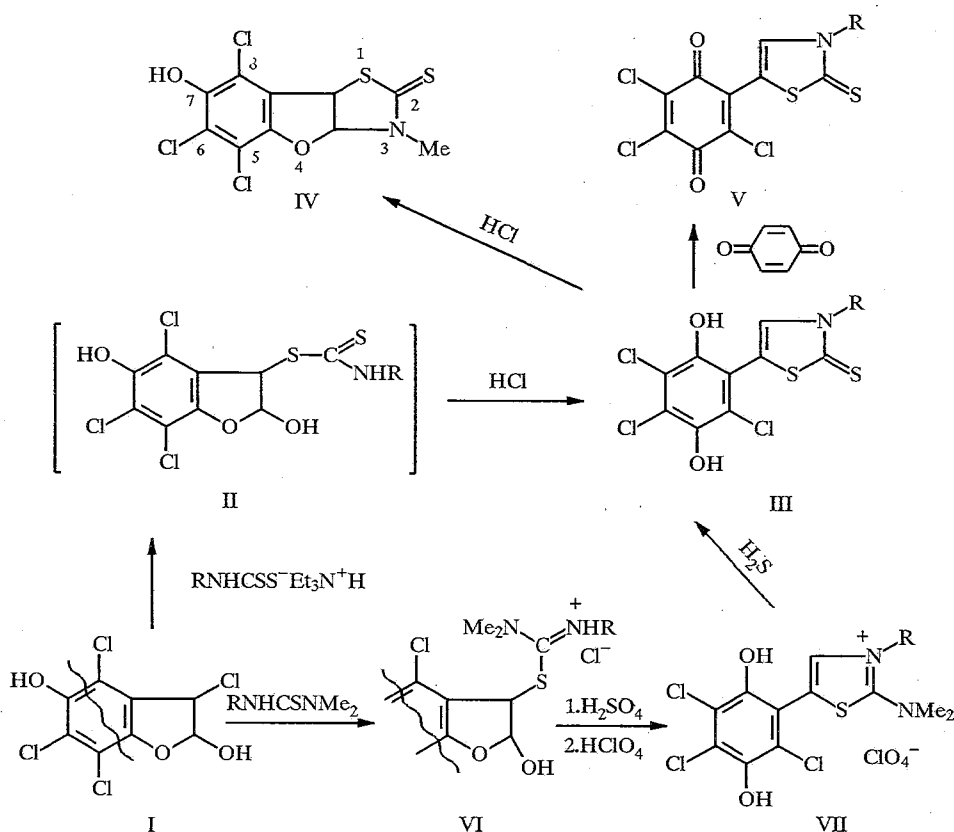
Путем взаимодействия 2,5-дигидроксн-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[b]фурана с солями N-монозамещенных дитиокарбаминовых кислот и последующего окисления образующихся продуктов бензохиноном получены 3-замещенные 5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазолин-2-тионы. Предложен также альтернативный метод их получения, который включает реакцию исходного бензофурана с N-замещенными N',N'-диметилтиомочевинами, циклизацию полученной тиюруниевой соли до катионов 3-замещенных 5-(2,5-дигидроксн-3,4,6-трихлорфенил)-2-диметиламинотиазолиев, их обработку сероводородом и последующее окисление гидрохинонового фрагмента до хинона.

2,5-Дигидроксн-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[b]фуран (I) [1] был предложен нами [2] в качестве универсального синтона для получения трихлор-1,4-бензохинонилзамещенных гетероциклов — тиазолов [3], селеназолов [4], пиразолов [5] и 4H-1,3,4-тиадазинов [6]. В молекулах этих соединений наблюдается внутримолекулярный перенос заряда между электронодонорным гетероциклом и электроноакцепторным фрагментом — трихлор-1,4-бензохиноном, что отражается в электронных спектрах рассматриваемых соединений. Для изучения этого явления представляет интерес синтез таких производных гетероциклов, которые обладали бы повышенными электронодонорными свойствами (тиазолинтионы, дитиолтионы, тетратиафульвалены).

Целью настоящей работы является синтез 3-алкил- или 3-арил-5-(трихлор-1,4-бензохинонил)тиазолин-2-тионов (V) и изучение их спектроскопических характеристик. В этой связи исследовались реакции бензофурана I с солями N-метил- и N-фенилдитиокарбаминовой кислоты. Для внутримолекулярной циклизации промежуточно образовавшегося продукта нуклеофильного замещения хлора (II) необходимо добавление соляной кислоты (см. аналогичные реакции в обзоре [7]), после чего наблюдалось образование 5-(2,5-дигидроксн-3,4,6-трихлорфенил)-3-метил(или фенил)тиазолин-2-тионов (IIIa,b).

Неожиданный результат был получен при попытке перекристаллизовать гидрохинон IIIa из этанола с добавкой конц. соляной кислоты. Полученное соединение IV, изомерное по составу IIIa, не содержит в спектре ПМР синглета при 7,7...7,8 м. д. соответствующего 4-H тиазолинового кольца. Вместо него появляются два дублета при 5,81 и 6,93 м. д. ($^3J = 7$ Гц). Следовательно, в этом случае происходит внутримолекулярное присоединение фенольного гидрокснла по C=C связи тиазолина и образуется 7-гидроксн-3-метил-4,6,8-трихлор-2,3,3a,8b-тетрагидротиазол[4,5-b]бензо[d]-фуран-2-тион (IV). Известен [8] пример внутримолекулярного присоединения фенольного гидрокснла по енаминной C=C связи.

Гидрохиноны IIIa,b окисляются бензохиноном до соответствующих хинонов Va,b. Хиноны Va,b выделяются в виде темно-синих кристаллов, которые плохо растворяются в спиртах, бензоле, хорошо — в ДМФА и ДМСО. В их ИК спектрах наблюдаются полосы C=O и C=C связей 1,4-бензохинона [8], в спектрах ПМР — синглет 4-H тиазолина при 8,27...8,35 м. д. В электронных спектрах хинонов Va,b наблюдается интенсивная полоса поглощения при 334...336 нм, которую можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в системе бензохинона, менее интенсивная — при



II, III, V—VII a R = Me, б R = Ph

281...287 нм, а также полоса поглощения в видимой области спектра 578...580 нм, обусловленная переносом заряда между тиазолиновой и хиноидной частями молекулы. По сравнению с 3-фенил-2-фенилимино-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазолином [2] (λ_{max} 660 нм) полоса переноса заряда в спектрах хинонов Va,б смещена гипсохромно, что свидетельствует о том, что фрагмент 3-метил(или фенил)тиазолин-2-тиона обладает меньшей электронодонорной способностью, нежели фрагмент 3-фенил-2-фенилиминотиазолина.

Разработан также альтернативный метод синтеза хинонов V, точнее — их предшественников III. При действии N-метил- и N-фенил-N',N'-диметилтиомочевин на бензофуран I образуются соответствующие тиоурониевые соли VIa,б, которые в кислой среде рециклизуются с образованием катионов 5-(2,5-дигидрокс-3,4,6-трихлорфенил)-2-диметиламино-3-метил(или фенил)тиазолия, выделенных в виде перхлоратов VIIa,б (предварительное сообщение см. [10]). Соль тиазолия VIIa не удалось получить прямым метилированием соответствующего 5-арил-2-диметиламинотиазола, что можно объяснить его существованием в бетайновой форме [3]. При действии сероводорода в пиридине на соли тиазолия VIIa,б образуются соответствующие тиазолиантионы IIIa,б.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборах Specord M-80 и Specord IR-75 для суспензий в вазелиновом масле и гексахлорбутadiене. Электронные спектры получены на приборе Specord UV-VIS для растворов в этаноле ($c = 1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Спектры ПМР получены на спектрометре WH-90/DS

с рабочей частотой 90 МГц в растворах CDCl_3 и DMCO-D_6 , ХС измерены относительно внутреннего стандарта ТМС.

Для контроля за ходом реакций и чистотой полученных соединений использовался метод ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент хлороформ).

Данные элементного анализа на С, Н, Cl, N и S соответствуют вычисленным.

Бензофуран I получен по методике [1].

5-(2,5-Дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-3-метил(или фенил)тиазолин-2-тионы (IIIa, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}_2$, IIIб, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}_2$). А. К раствору 0,87 г (3 ммоль) бензофурана I в 20 мл этанола добавляют 3 ммоль триэтиламмониевой соли N-метил- или N-фенилдитиокарбаминовой кислоты, соответственно. Нагревают с обратным холодильником 2 ч, добавляют к реакционной смеси 5 мл конц. соляной кислоты и нагревают еще 2 ч. Реакционную смесь охлаждают и выливают в 100 мл 5% водного раствора ацетата натрия. Отделяют кристаллы, промывают водой и сушат в вакууме. Выход IIIa — 83%, IIIб — 81%.

Б. Суспендируют 2 ммоль перхлората VIIa или VIIб в 15 мл пиридина и барботируют через суспензию сероводорода до образования прозрачного раствора (~10 мин). Через 10 мин разбавляют 10 мл воды, отделяют осадок, промывают на фильтре 5% водной соляной кислотой, затем водой и сушат в вакууме. Выход IIIa — 72%, IIIб — 76%.

IIIa, $T_{\text{пл}}$ 182...184 °C (разл., этанол—четыреххлористый углерод, 1 : 4). ИК спектр: 3264 (ОН), 1642, 1632, 1578, 1558 см^{-1} . Спектр ПМР (DMCO-D_6): 9,97 (1H, с, ОН); 9,84 (1H, с, ОН); 7,70 (1H, с, С4—Н тиазолина); 3,65 м. д. (3H, с, CH_3). R_f 0,14.

IIIб, $T_{\text{пл}}$ 176...180 °C (разл., четыреххлористый углерод). ИК спектр: 3348 (ОН), 2972, 1606, 1566, 1558, 1496 см^{-1} . Спектр ПМР (DMCO-D_6): 9,96 (2H, с, ОН); 7,79 (1H, с, С4—Н тиазолина); 7,54 м. д. (5H, м, C_6H_5). R_f 0,18.

7-Гидрокси-3-метил-4,6,8-трихлор-2,3,3a,8b-тетрагидротиазоло[4,5-b]бензо[d]фуран-2-тион (IV, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}_2$). При нагревании растворяют 0,7 г (2 ммоль) соединения IIIa в 15 мл этанола, добавляют 4 мл конц. соляной кислоты и оставляют в холодильнике на 48 ч. Выпавшие слегка желтоватые кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом и сушат на воздухе. Выход 31%.

$T_{\text{пл}}$ 198...201 °C. ИК спектр: 3320 (ОН), 1640, 1576, 1532 см^{-1} . Спектр ПМР (DMCO-D_6): 10,4 (1H, с, ОН); 6,93 (1H, д, C_2 —Н, $^3J = 7$ Гц); 5,81 (1H, д, C_3 —Н, $^3J = 7$ Гц); 2,48 м. д. (3H, с, CH_3). R_f 0,37.

3-Метил (или фенил)-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазолин-2-тионы (Va, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}_2$, Vб, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}_2$). Растворяют 1 ммоль гидрохинона IIIa или IIIб в 10 мл этанола, добавляют 0,16 г (1,5 ммоль) бензохинона и перемешивают при 20 °C 1 ч. Отделяют темно-синие кристаллы и сушат на воздухе. Выход Va — 72%, Vб — 83%.

Va, $T_{\text{пл}}$ 214...215 °C (метанол). ИК спектр: 3136, 2940, 1702 ($\text{C}=\text{O}$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1610, 1598, 1554, 1542, 1510 см^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 8,27 (1H, с, С4—Н тиазолина); 3,76 м. д. (3H, с, CH_3). УФ спектр (этанол), λ_{max} (lg ϵ): 281 (4,09), 334 (4,15), 578 нм (3,5). R_f 0,47.

Vб, $T_{\text{пл}}$ 232...234 °C (2-пропанол). ИК спектр: 2944, 1721 ($\text{C}=\text{O}$), 1697 ($\text{C}=\text{O}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1606, 1561, 1541, 1525, 1494 см^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 8,35 (1H, с, С4—Н тиазолина); 7,54 м. д. (5H, м, C_6H_5). УФ спектр (этанол), λ_{max} (lg ϵ): 287 (4,16), 336 (4,08), 580 нм (3,44). R_f 0,57.

Гидрохлориды 2,5-дигидрокси-3-(N,N-диметил-N'-метил(или фенил)изотиоуреидо-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фураны (VIa, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, VIб, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$). Перемешивают 0,87 г (3 ммоль) бензофурана I, 3 ммоль соответствующей тиомочевины и 10 мл ацетона при 20 °C 1 ч, после чего смесь нагревают 1 ч с обратным холодильником. Охлаждают, отделяют кристаллы, промывают на фильтре небольшим количеством этанола. Выход VIa — 87%, VIб — 74%.

VIa, $T_{\text{пл}}$ 172...173 °C (водн. этанол). ИК спектр: 3392, 3272, 1632, 1408 см^{-1} . Спектр ПМР (DMCO-D_6): 10,2 (2H, с, ОН); 5,66 (1H, д, C_2 —Н, $^3J = 3$ Гц); 5,30 (1H, д, C_3 —Н, $^3J = 3$ Гц); 3,44 (3H, с, CH_3), 3,35 м. д. (6H, с, 2CH_3).

VIб, $T_{\text{пл}}$ 178...179 °C (этанол). ИК спектр: 3389, 3088, 1618, 1590, 1564, 1494 см^{-1} . Спектр ПМР (DMCO-D_6): 10,20 (1H, с, ОН); 10,11 (1H, с, ОН); 7,56 (5H, м, C_6H_5); 5,80 (1H, д, C_2 —Н, $^3J = 3$ Гц); 5,49 (1H, д, C_3 —Н, $^3J = 3$ Гц); 3,55 м. д. (6H, с, 2CH_3).

Перхлораты 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-диметиламино-3-метил(или фенил)тиазолиев (VIIa, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$, VIIб, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$). Раствор 2 ммоль изотиоурониевой соли VIa или VIб в 3 мл конц. серной кислоты выдерживают при 60 °C 1 ч. Охлаждают,

добавляют 5 мл 75% хлорной кислоты и выливают на 50 г льда. Отделяют бесцветные кристаллы, промывают на фильтре холодной водой и сушат при 50 °С. Выход VIIa — 89%, VIIb — 83%.

VIIa, $T_{пл}$ 192...196 °С (разл., вода). ИК спектр: 3352, 3096, 1608, 1540 $см^{-1}$. Спектр ПМР (DMSO- D_6): 10,10 (2H, с, OH); 7,72 (1H, с, C4—H тиазолия); 3,94 (3H, с, CH₃); 3,35 м. д. (6H, с, 2CH₃).

VIIb, $T_{пл}$ 182...185 °С (разл., вода). ИК спектр: 3572 (OH), 3320 (OH), 3092, 1628, 1610, 1588, 1540, 1492 $см^{-1}$. Спектр ПМР (DMSO- D_6): 10,10 (2H, с, OH); 7,81 (1H, с, C4—H тиазолия); 7,58 (5H, м, C₆H₅); 3,47 м. д. (6H, с, 2CH₃).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валтер Р. Э., Лиепиныш Э. Э., Карливан Г. А., Зиньковска В. Р., Утинан М. Ф. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 436.
2. Валтер Р. Э., Карливан Г. А., Утинан М. Ф., Гулбис Ю. В. // Сибирский хим. журн. — 1992. — Вып. 4. — С. 39.
3. Утинан М. Ф., Валтер Р. Э., Карливан Г. А., Лиепиныш Э. Э., Эджия А. С. // ХГС. — 1988. — № 5. — С. 692.
4. Утинан М. Ф., Валтер Р. Э., Карливан Г. А. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1430.
5. Гулбис Ю. В., Утинан М. Ф., Карливан Г. А., Валтер Р. Э. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 424.
6. Karlivāns G., Gulbis J., Valters R., Bāce A., Kampare R. // Latvijas ķīmijas žurnāls. — 1994. — В печати.
7. Beyer H. // Z. Chem. — 1969. — Jg. 9. — Heft 10. — S. 361.
8. Шачкус А. А., Дегутис Ю. А., Урбанавичус А. Г. // ХГС. — 1989. — № 4. — С. 672.
9. Berger S., Hertl P., Rieker A. // The chemistry of the quinonoid compounds. — Chichester: Wiley, 1988. — Vol. 2, Pt 1. — P. 29.
10. Утинан М. Ф., Гулбис Ю. В., Валтер Р. Э., Карливан Г. А. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 427.

Рижский технический университет,
Рига LV-1048

Поступило в редакцию 21.02.94