

Г. А. Ташбаев, О. Тухтасунов

СИНТЕЗЫ

5,6-ДИАМИНО-1,3-ДИГИДРОБЕНЗО[с]ТИОФЕН-2,2-ДИОКСИДА

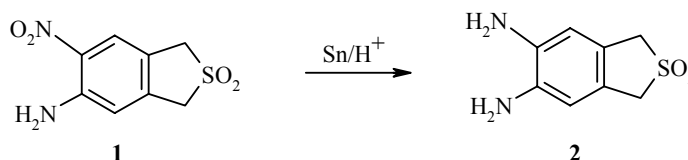
5,6-Диамино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид получен двумя способами из 5-амино-6-нитро- и 5-ациламино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксида.

Ключевые слова: 5-амино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид, 5-амино-6-нитро-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид, 5,6-диамино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид.

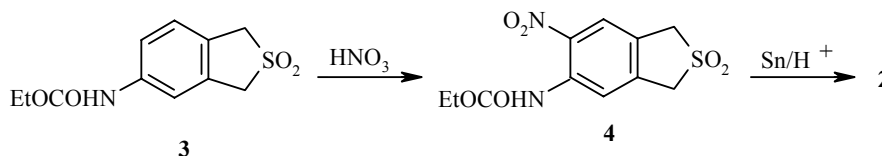
Ароматические и гетероциклические диамины являются очень реакционноспособными соединениями и успешно применяются в синтезе производных аминов и других классов соединений, используются также в синтезе гетероциклических соединений [1–3] и при получении полимерных продуктов [4].

В связи с этим синтез и исследование новых ароматических и гетероциклических диаминов, в частности таких производных 1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксида, весьма перспективен.

Ранее [5] из 5-амино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксида в три стадии последовательным ацилированием, нитрованием и гидролизом ациламинонитропроизводного был синтезирован 5-амино-6-нитро-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид (1).



В настоящей работе это нитроаминопроизводное мы восстановили оловом в соляной кислоте и получили с выходом 60% диамин 2. Однако препаративно более удобно оказалось исходить из 5-этоксикарбониламинопроизводного 3, нитрование которого нитрующей смесью с хорошим выходом дало 5-нитро-6-этоксикарбониламино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид (4). При его восстановлении оловом в кислой среде одновременно протекал гидролиз ациламиногруппы и с хорошим выходом был получен диамин 2.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре UR-20 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Tesla BS-487 (80 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius.

5-Амино-6-нитро-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид (1) получен по методу [5].

5,6-Диамино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид (2). А. К кипящей смеси 456 мг (2 ммоль) аминонитросоединения **1** и 400 мг олова в 10 мл этанола добавляют по каплям 10 мл конц. HCl и кипятят еще 3 ч. Охлаждают, нейтрализуют и экстрагируют бензолом. Отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход диамина 240 мг (60.6%), т. пл. 216–218 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1130, 1320 (SO_2); 3490 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.30 (4H, с, CH_2); 5.00 (4H, NH_2); 6.90 (2H, с, CH). Найдено, %: С 48.54; Н 4.92; S 16.13. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 48.48; Н 5.05; S 16.16.

Б. К кипящей смеси 600 мг (2 ммоль) нитросоединения **4** в 6 мл этанола и 600 мг олова в 6 мл этанола добавляют по каплям 4 мл конц. HCl, кипятят еще 3 ч, отгоняют растворитель, остаток нейтрализуют, экстрагируют бензолом и сушат. Отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход диамина 257 мг (64.9%), т. пл. 216–218 °С.

5-Этоксикарбониламино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид (3) получен по методу [6].

5-Нитро-6-этоксикарбониламино-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид (4). Растворяют 510 мг (2 ммоль) соединения **3** в 2.5 мл конц. H_2SO_4 , добавляют 2 мл конц. HNO_3 и перемешивают при комнатной температуре. Смесь выливают в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из ацетона. Выход нитрокарбамата 420 мг (70%), т. пл. 211–212 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1130, 1315 (SO_2); 1360, 1340 (NO_2); 1680 (CO-NH). Найдено, %: С 43.93; Н 4.14; S 10.55. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 44.00; Н 4.00; S 10.67.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Ф. Пожарский, А. Д. Гарновский, А. М. Симонов, *Успехи химии*, **66**, 261 (1966).
2. E. Klingsberg, *Pyridine and its Derivatives*, Acad. Press, New York, 1960.
3. M. Tis'ler, B. Stanovnik, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **9**, 211 (1968).
4. *Мономеры для поликонденсации*, Мир, Москва, 1976, 632.
5. Г. А. Ташбаев, О. Тухтасунов, в сб. *Некоторые аспекты химии бензо[с]тиофена*, деп. в Тадж. НИИНТИ № 10, 116 (1992).
6. Г. А. Ташбаев, О. Тухтасунов, К. Б. Хусейнов, *Изв. АН Респ. Таджикистан, отд. физ.-мат., хим., техн. наук*, № 3, 123 (1995).

Гулистанский госуниверситет,
Гулистан 707000, Республика Узбекистан
e-mail: tgabek@yandex.ru

Поступило в редакцию 18.03.2003