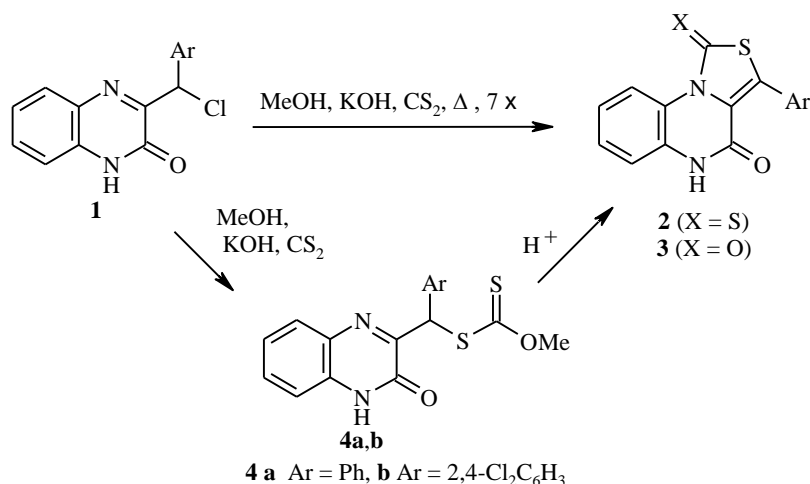


СЕРОУГЛЕРОД В СИНТЕЗЕ ТИАЗОЛО[3,4-*a*]ХИНОКСАЛИНОВ НА ОСНОВЕ 3-(α -ХЛОРБЕНЗИЛ)ХИНОКСАЛИН-2-(1H)-ОНОВ

Ключевые слова: ксантогенаты, сероуглерод, тиазоло[3,4-*a*]хиноксалины, хиноксалины, тиазолы.

Одним из распространенных способов получения производных тиазола является синтез Кука и Хейлброна [1], в котором для конструирования цикла используются фрагменты C–S и C–C–N в конденсации сероуглерода с α -аминонитрилами и α -аминоамидами, приводящей к замещенным в положение 4 и незамещенным производным 5-аминотиазолов. Нами найдено, что 3-(α -хлорбензил)хиноксалин-2-(1H)-оны **1** [2] благодаря α -хлорбензилиминным фрагментам, которые выполняют функцию трехатомного синтона C⁺–C–N, при взаимодействии с сероуглеродом дают конденсированные производные тиазолов – тиазоло[3,4-*a*]хиноксалины **2**, **3**. Так как реакция проводится в присутствии КОН в метанольном растворе, формирование тиазолохиноксалиновой системы протекает, вероятно, через ксантогенаты **4**, которые далее подвергаются внутримолекулярной циклоконденсации. Для подтверждения этого предположения нами были синтезированы ксантогенаты **4a,b** и показано, что они способны циклизоваться в тиазоло[3,4-*a*]хиноксалины в условиях не только щелочного, но и кислотного катализа, причем последний вариант является предпочтительным. В зависимости как от условий реакции, так и природы арильной группы заместителя в положении 3 образуются 1-тиоксо- (**2**) или 1-оксопроизводные (**3**) тиазоло[3,4-*a*]хиноксалинов. Лучшие выходы тиазоло[3,4-*a*]хиноксалинов достигаются при проведении реакций в CF₃COOH; при этом двухчасовое кипячение растворов ксантогенатов **4a,b** в CF₃COOH приводит исключительно к 1-оксотиазоло[3,4-*a*]хиноксалинам **3a,b**, а получасовое кипячение позволяет в случае Ar = Ph получить 1-тиоксопроизводное **2a**. Использование вместо CF₃COOH AcOH или 6.1 М HCl, в которых легко претерпевают внутримолекулярную циклизацию в 1-иминотиазолохиноксалины тиоционатный и дифенилизотиоуреидный аналоги соединения **4a** [3], не дает хороших результатов – лишь кипячение ксантогената **4a** в течение 4 ч позволяет получить тиазолохиноксалин **2a**.



В спектре ЯМР ¹H тиазолохиноксалинов **2**, **3** присутствует диагностический дублетный сигнал [3–5] протона Н₍₉₎ азоло[*a*]хиноксалинов, который резонирует в более слабом поле (8.8–10.5 м. д.), в отличие от других протонов ароматических колец.

1-Тиокса-3-фенилтиазоло[3,4-*a*]хиноксалин-4(5H)-он (2a). А. Растворяют в 10 мл метилового спирта 0.20 г (3.6 ммоль) КОН и 0.9 мл CS₂. К раствору прибавляют 0.40 г (1.5 ммоль) хиноксалина **1a** и кипятят 7 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом. Выход 30 мг (6.5%).

Б. Раствор 0.60 г (1.8 ммоль) соединения **4a** в 10 мл AcOH кипятят 4 ч и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Выход 60 мг (11%).

В. Раствор 0.30 г (0.9 ммоль) соединения **4a** в 5 мл CF₃COOH кипятят 40 мин и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Выход 0.11 г (40%). Т. пл. 300–302 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 689, 738, 1075, 1130, 1165, 1224, 1398, 1489, 1606, 1687, 2500–3220. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.13–7.63 (8H, м, C₆H₅, H_(6–8)); 10.48 (H, д, *J* = 8.33, H₍₉₎); 11.55 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 61.85; Н 3.07; N 9.18; S 20.84. C₁₆H₁₀N₂OS₂. Вычислено, %: С 61.91; Н 3.25; N 9.03; S 20.66.

3-Фенилтиазоло[3,4-*a*]хиноксалин-1,4(5H)-дион (3a). Раствор 0.30 г (0.9 ммоль) соединения **4a** в 5 мл CF₃COOH кипятят 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Выход 0.11 г (40.5%). Т. пл. 313–315 °С (AcOH). Характеристики соединения **3a** совпадают с описанными в работе [3].

3-(2,4-Дихлорфенил)тиазоло[3,4-*a*]хиноксалин-1,4(5H)-дион (3b). Получают аналогично трициклу **3a** из хиноксалина **4b**. Выход 41%. Т. пл. >360 °С (DMCO). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 478, 587, 756, 814, 842, 878, 1097, 1226, 1317, 1435, 1496, 1578, 1633, 1689, 2500–3220. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.16–7.24 (2H, м, H₍₆₎ или H₍₇₎, H₍₈₎); 7.31 (1H, д, д, *J* = 8.04, *J* = 6.68, H₍₆₎ или H₍₇₎); 7.51 (1H, д, д, *J* = 8.70, *J* = 2.00, H₍₅₎ в C₆H₃Cl₂); 7.59 (1H, д, *J* = 8.70, H₍₆₎); 7.73 (1H, д, *J* = 2.00, H₍₃₎ в C₆H₃Cl₂); 8.83 (1H, д, *J* = 8.04, H₍₉₎); 11.28 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 52.99; Н 2.38; N 7.63; S 8.69; Cl 19.32. C₁₆H₈Cl₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 52.91; Н 2.22; N 7.71; S 8.83; Cl 19.52.

3-(α-Метокситиокарбонилтиобензил)хиноксалин-2(1H)-он (4a). Растворяют в 30 мл метилового спирта 0.40 г (7.1 ммоль) КОН, 1.0 мл CS₂ и перемешивают 0.5 ч. К раствору прибавляют 1.00 г (3.7 ммоль) хиноксалина **1a**, перемешивают 4 ч и оставляют на ночь. Кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Выход 1.13 г (90%). Т. пл. 165–167 °С (*i*-PrOH). ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 698, 755, 1075, 1101, 1280, 1492, 1560, 1612, 1663, 2500–3220. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 4.14 (3H, с, CH₃); 6.63 (1H, с, PhCH); 7.25–7.38 (5H, м); 7.55–7.65 (3H, м); 7.84 (1H, д, *J* = 8.20, H₍₅₎), 12.45 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 59.47; Н 4.21; N 8.25; S 18.74. C₁₇H₁₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 59.63; Н 4.12; N 8.18; S 18.72.

3-(α-Метокситиокарбонилтио-2,4-дихлорбензил)хиноксалин-2(1H)-он (4b). Получают аналогично соединению **4a** из хиноксалина **1b**. Выход 89%. Т. пл. 217–219 °С (ацетон).

ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 469, 577, 749, 855, 891, 946, 1058, 1100, 1235, 1432, 1559, 1612, 1660, 2500–3220. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 4.14 (3H, с, CH_3); 6.93 (1H, с, ArCH); 7.28–7.39 (2H, м); 7.42 (1H, д. д., $J = 8.58$, $J = 2.38$, $\text{H}_{(5)}$ в $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$); 7.52–7.62 (2H, м); 7.68 (1H, д., $J = 2.38$, $\text{H}_{(3)}$ в $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$); 7.78 (1H, д. д., $J = 8.10$, $J = 0.95$, $\text{H}_{(8)}$); 12.64 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 49.68; Н 2.88; N 6.67; S 15.97; Cl 17.32. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 49.64; Н 2.94; N 6.81; S 15.59; Cl 17.24.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32865).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Roussel, in *Thiazole and its derivatives*, Ed. J. V. Metzger, John Wiley, N. Y., 1979, Pt 2, 393.
2. В. А. Мамедов, И. А. Нуретдинов, Ф. Г. Сибгатуллина, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1412 (1988).
3. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, Я. А. Левин, *ХГС*, 1664 (1999).
4. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, И. Х. Ризванов, Н. М. Азанчсев, Ю. Я. Ефремов, Я. А. Левин, *ХГС*, 1279 (2002).
5. G. W. H. Cheeseman, B. Tuck, *J. Chem. Soc. (C)*, **13**, 1164 (1967).

А. А. Калинин, В. А. Мамедов

*Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН,
Казань 420088
e-mail: tamedov@iopc.kcn.ru*

Поступило в редакцию 23.07.2003

ХГС. – 2004. – № 1. – С. 133