

УДК 547.56:547.233:541.127/128

**С.Н. Лящук, Т.Ф. Дорошенко** (Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк)

### РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 2-АРИЛИДЕНАМИНО-1,3-ТИАЗОЛОВ К ТИОАЛЬДЕГИД-S,S-ДИОКСИДАМ

*Реакции присоединения 2-арилденамино-1,3-тиазолов к тиоальдегид--S,S-диоксидам вместо ожидаемых продуктов [2+2]-циклоприсоединения приводят к новому классу соединений – изомерным 1,3-тиазолотиадиазин-S,S-диоксидам. Природа заместителя слабо влияет на соотношение изомеров. Результаты полуэмпирических расчетов подтверждают наблюдаемое соотношение изомеров.*

**Ключевые слова:** тиоальдегиддиоксиды, основания Шиффа, циклоприсоединение, изомеры, полуэмпирические расчеты

*Реакції приєднання 2-ариліденаміно-1,3-тіазолів до тиоальдегід-S,S-діоксидів замість очікуваних продуктів [2+2]-циклопрієднання приводять до нового класу сполук — ізомерним 1,3-тіазолотиадіазин-S,S-діоксидам. Природа замісника слабо впливає на співвідношення ізомерів. Результати напівемпіричних розрахунків підтверджують експериментально отримане співвідношення ізомерів.*

**Ключові слова:** тиоальдегиддиоксиды, основы Шиффа, циклопрієднання, ізомери, напівемпіричні розрахунки

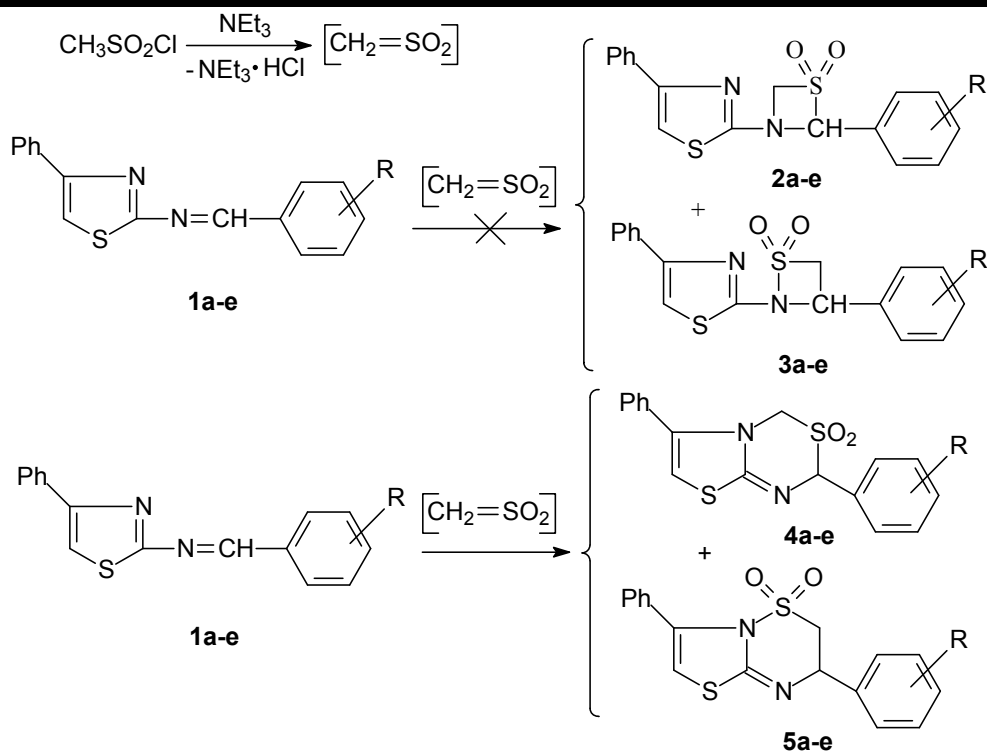
**Введение.** Известно [1; 2], что сульфены — соединения общей формулы  $R_2C=SO_2$  — при реакциях циклоприсоединения, как правило, приводят к образованию четырех- и шестичленных серусодержащих гетероциклических соединений. Эти реакционноспособные соединения являются электрофилами средней силы, поэтому они легко реагируют с органическими нуклеофилами. В частности, они вступают в реакции с органическими основаниями, которые являются как субстратами, так и катализаторами дальнейших реакций сульфенов [3–4].

В результате исследований последних лет разработаны новые направления использования как функционально-замещенных сульфенов, так и их аддуктов в практике органического синтеза для получения широкого спектра гетероциклических и ациклических соединений [5–8]. Это открывает перспективы для более глубокого изучения малоисследованных реакций, в которых сульфены являются нуклеофильными реаген-

тами, например, в реакциях присоединения к электронодефицитным кратным связям, в частности, основаниям Шиффа. Такое направление весьма перспективно в плане синтеза новых гетероциклических соединений, обладающих комплексом биологически активных свойств: фунгицидных и акарицидных.

Как часть продолжения исследования направлений реакции оснований Шиффа, содержащих гетерильные заместители, с сульфенами, изучены реакции ряда 2-арилденамино-4-фенил-1,3-тиазолов с сульфеном с целью синтеза новых гетероциклических соединений, используя реакцию циклоприсоединения.

**Результаты и обсуждение.** Сульфен получали *in situ* реакцией метансульфохлаорида с триэтиламинном. Показано, что вместо ожидаемых продуктов [2+2]-циклоприсоединения во всех случаях образуется смесь изомерных 1,3-тиазолотиадиазин-S,S-диоксидов, как представлено на схеме.



где R = NMe<sub>2</sub> для **1a-5a**; R = OMe для **1b-5b**; R = H для **1в-5в**; R = Br для **1г-5г**; R = Cl для **1д-5д**; R = NO<sub>2</sub> для **1е-5е**.

#### Схема. Реакция сульфена с 2-арилденамино-4-фенил-1,3-тиазолами

Известно, что 1,3-тиазолы, 1,2,4- и 1,3,5-тиадиазины, а также их производные являются важным классом органических соединений, которые часто имеют широкий спектр биологической активности, в частности, инсектицидной, акарицидной и фунгицидной [9 - 11]. Ранее был опубликован первый пример успешного синтеза гетероциклов класса тиазолтиадиазинов и доказана их структура [12], однако сульфены при этом не использовались.

Исследованная реакция представляет собой нередкий случай, когда участие сульфенов в реакциях циклоприсоединения может привести к образованию соединений, которые синтезировать другими методами затруднительно.

Показано, что смесь синтезированных изомеров, которые образуются в соотношении  $\approx 3:1$  (соответственно, 2,6-диарил-2*H*,4*H*-[1,3]-тиазоло[3,2-*c*]1,3,5]тиадиазин 3,3-диоксиды (соединения **4a-e**) и 3,7-

диарил[1,3]-тиазоло[3,2-*b*]1,2,4]тиадиазин 5,5-диоксиды (соединения **5a-e**)) легко может быть разделена с применением жидкостной препаративной хроматографии (носитель – силикагель, элюент – смесь гексана с этилацетатом (4:1)).

Структура соединений **4a-e** и **5a-e** подтверждена методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Так, в случае простейшего заместителя (R = H), для соединения **4в** в ИК спектре наблюдаются характерные полосы поглощения SO<sub>2</sub>-группы в области  $\nu$  1170 и 1370 см<sup>-1</sup>, а для соединения **5в**, соответственно, в области  $\nu$  1180 и 1330 см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР спектрах соединений **4a-e**, снятых в дейтерохлороформе, наблюдаются сигналы метиновых протонов в области  $\delta$  3,55 - 4,00 м.д., метиленовых протонов в области  $\delta$  3,20 - 3,40 м.д., характерный мультиплет ароматических протонов в области  $\delta$  6,40 - 7,30 м.д., а также сигнал синглетного протона в области  $\delta$  8,00 - 8,20 м.д. <sup>1</sup>H ЯМР

спектр соединений 5а-е имеет дублетный сигнал метиленового протона в области  $\delta$  3,45 – 3,65 м.д., мультиплетный сигнал в области  $\delta$  4,80 – 5,00 м.д., сигналы ароматических протонов в области  $\delta$  6,40 – 7,40 м.д. и синглет в области  $\delta$  8,10 - 8,20 м.д.

Соединения 4а-е и 5а-е имеют постоянную температуру плавления и плавятся без разложения. Некоторые их свойства (в том числе индексы хроматографической подвижности  $R_f$ ) представлены в таблице.

**Таблица.** Выходы и некоторые физические характеристики соединений **4а-е** и **5а-е**

№	Соединение	R	Выход, %	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$R_f$
1	4А	4-NME <sub>2</sub>	63	106 – 107	0,62
2	5А	4-NME <sub>2</sub>	19	120 – 121	0,11
3	4Б	4-OME	63	110 – 111	0,72
4	5Б	4-OME	17	125 – 127	0,21
5	4В	H	70	132 – 133	0,61
6	5В	H	20	125 – 126	0,12
7	4Г	4-BR	53	102 – 103	0,52
8	5Г	4-BR	29	95 – 96	0,37
9	4Д	4-CL	68	90 – 91	0,68
10	5Д	4-CL	18	103 – 104	0,20
11	4Е	4-NO <sub>2</sub>	65	95 – 96	0,57
12	5Е	4-NO <sub>2</sub>	19	82 – 83	0,18

Примечание. Во всех случаях изомеры разделяли на хроматографической колонке (носитель – силикагель, элюент – смесь гексана с этилацетатом (4:1)).

Исследованные соединения **4а-е** и **5а-е** образуются с хорошими выходами и представляют собой твердые негигроскопические кристаллические вещества белого или желтого цвета. Они плохо растворяются в воде, но хорошо во многих органических растворителях, например, в хлороформе, этилацетате, хлористом метиле.

Важным является вопрос о причине преимущественного образования одних изомеров в изученной реакции над другими. В случае изомерных соединений качественную картину можно получить даже при сравнении значений энтальпий образования  $H^f$  соответствующих соединений – соединения с меньшим значением  $H^f$  являются более термодинамически выгодными. С этой целью были проведены полуэмпирические квантово-химические расчеты синтезированных соединений в приближениях AM1 [13] и PM3 [14], по программе MOPAC2009 [15] с использованием интерфейса программы Facio-15.1.1 [16]. Во всех случаях

проводили полную оптимизацию геометрии конкретного соединения и значения энтальпии образования соответствовали ей.

Так, для случая, когда R = H (соединения **2в-5в**) получены следующие значения энтальпий образования, кДж/моль: 328,2 (**2в**), 268,3 (**3в**), 173,1 (**4в**), 212,4 (**5в**) (метод AM1); 296,6 (**2в**), 252,5 (**3в**), 166,4 (**4в**), 180,3 (**5в**) (метод PM3). Видно, что соединения **2в** и **3в** обладают значительно более высокой энтальпией образования, чем соединения **4в** и **5в**. Этим объясняется их отсутствие в продуктах реакции. Среди изомеров, которые образуются (соединения **4в** и **5в**) изомер **4в** является термодинамически более выгодным и его доля в смеси должна быть больше, что хорошо согласуется с результатами эксперимента. К сожалению, на основании этих результатов невозможно точно предсказать соотношение изомеров в продуктах.

Для остальных исследованных соединений (**2а, 2б, 2г-е, 3а, 3б, 3г-е; 4а, 4б, 4г-е, 5а, 5б, 5г-е**) полуэмпири-

ческие расчеты дают сходную качественную картину – во всех случаях наиболее термодинамически устойчивыми являются соединения **4а-е**.

#### Экспериментальная часть.

Жидкие реактивы категории чистоты «ч» перед использованием перегоняли, а твердые дважды перекристаллизовывали. Растворители марки «ч» очищали по известным методикам [17; 18]. Соединения марки «хч» и «чда» использовали без дополнительной очистки.

Элементный анализ синтезованных соединений проводили по методикам [19]. ИК спектры записывали на спектрофотометре Specord 75 IR. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР записывали на спектрометре "Bruker Avance II 400" при частоте 400 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан (ТМС).

Синтез и разделение смеси соединений **4в** (2,6-дифенил-2Н,4Н-[1,3]-тиазоло[3,2-с][1,3,5]тиадиазин 3,3-диоксида) и **5в** (3,7-дифенил[1,3]-тиазоло[3,2-б][1,2,4]тиадиазин 5,5-диоксида). К раствору 2-бензилиденамино-4-фенил-1,3-тиазола (0,53 г, 0,002 моля) в тщательно осушенном и свежеперегнанном диоксане (25 мл) добавляли триэтиламин (0,56 мл, 0,004 моля). Затем смесь охлаждали до °С и по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор метансульфохлаорида (0,23 мл, 0,003 моля) в диоксане (20 мл) на протяжении 30 минут. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали еще 2 часа, выливали на лед, потом экстрагировали смесь продуктов двумя порциями хлороформа (по 50 мл). Экстракт сушили над безводным сульфатом натрия. После выпаривания хлороформа получали неочищенный продукт (смесь изомеров)

с общим выходом 90%. Затем смесь разделяли методом колоночной хроматографии (носитель – силикагель, элюент – смесь гексана с этилацетатом (4:1)).

Для соединения **4в**: выход 70 %,  $T_{пл}$  132 – 133 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1370 (SO<sub>2</sub>), 1170 (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H ЯМР (ТМС, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3,20 с (2H, -CH<sub>2</sub>-); 3,65 с (1H, C<sub>7</sub>-H); 6,40 – 7,20 м (11H, H<sub>ар.</sub>); 8,10 с (1H, C<sub>2</sub>-H). Найдено, %: С 59,4; Н 4,2; N 8,1; S 18,9. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 59,6; Н 4,1; N 8,2; S 18,7.

Для соединения **5в**: выход 20 %,  $T_{пл}$  125 – 126 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1330 (SO<sub>2</sub>), 1180 (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H ЯМР (ТМС, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3,64 д (2H, -CH<sub>2</sub>-); 4,90 дд (1H, C<sub>7</sub>-H); 6,40 – 7,30 м (11H, H<sub>ар.</sub>); 8,20 с (1H, C<sub>2</sub>-H). Найдено, %: С 59,5; Н 4,2; N 8,0; S 18,8. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 59,6; Н 4,1; N 8,2; S 18,7.

Соединения **4а**, **4б**, **4г-е**, **5а**, **5б**, **5г-е** синтезировали по аналогичной методике.

#### Выводы

1. Реакции присоединения 2-арилиденамино-1,3-тиазолов к тиоальдегид--S,S-диоксидам приводят к новому классу соединений – изомерным 1,3-тиазолотиадиазин-S,S-диоксидам

2. Природа заместителя слабо влияет на соотношение изомеров. Все синтезированные соединения стабильны, негигроскопичны и имеют четкие физико-химические параметры.

3. Полуэмпирические расчеты в приближениях AM1 и PM3 подтверждают наблюдаемое соотношение изомеров и могут быть использованы при синтезе соединений аналогичного типа.

#### Список использованной литературы

1. Opitz, G. Sulfine und sulfene – die S-oxide und S,S-dioxide der thioaldehyde und thioketone [Text] / G. Opitz // Angew. Chem. — 1967. — Vol. 79, № 4. — P. 161–177.

2. King J. F. The return of sulfenes [Text] / J. F. King // Acc. Chem. Res. — 1975. — Vol. 8, № 1. — P. 10–17.
3. Lyashchuk, S. N. Sulfene mechanism in pyridine-catalysed reaction of alkanesulfonyl halides with phenols [Text] / S. N. Lyashchuk, Yu. G. Skrypnik, V. P. Besrodnyi // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. — 1993. — № 6. — P. 1153–1159.
4. Лящук С. Н. О структуре аддуктов сульфенов с третичными аминами [Текст] / С. Н. Лящук // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 2. — С. 25–30.
5. Лящук С. Н. Синтез и реакционная способность ди- и тетрамеров сульфена в ацетонитриле [Текст] / С. Н. Лящук, В. И. Еня, Т. Ф. Дорошенко // Вопросы химии и химической технологии. — 2006. — № 4. — С. 31–35.
6. Лящук С. Н. Исследование реакций ди- и тетрамеров сульфена и их производных с некоторыми галогенирующими реагентами [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко, В. И. Еня // Вопросы химии и химической технологии. — 2007. — № 5. — С. 54–59.
7. Лящук С. Н. Исследование реакций окисления некоторых 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов и термоллиза образующихся продуктов [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 11 (137). — С. 75–82.
8. Лящук, С. Н. Синтез азасультонов реакцией сульфенов с диарилнитронами [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — Вип. 13 (152). — С. 29–35.
9. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение [Текст] / Н. Н. Мельников. — М. : Химия, 1987. — 712 с.
10. Ганиев, М. М. Химические средства защиты растений [Текст] / М. М. Ганиев, В. Д. Недорезов. — М. : Колос, 2006. — 248 с.
11. Белан, С. Р. Новые пестициды [Текст] / С. Р. Белан, А. Ф. Гранов, Г. М. Мельникова. — М. : Грааль, 2001. — 880 с.
12. 2-Methyl-6,7- dihydrothiazolo[3,2-b][1,2,4]thiadiazine [Text] / M. Evain, C. Landrean, D. Deniaud, A. Reliquet, J. C. Meslin // Acta Crystallogr. B. — 2002. — № 3. — P. 362–363.
13. Dewar, M. J. S. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model [Text] / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, № 13. — P. 3902–3909.
14. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I-Method [Text] / J. J. P. Stewart // J. Comp. Chem. — 1989. — Vol. 10, № 1. — P. 209–220.
15. Stewart, J. J. P. MOPAC2009 [Electronic resource]: program / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs : Stewart Computational Chemistry, 2009. — Mode of access: <http://openmopac.net>. — Title from the screen.
16. Suenaga, M. Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS [Text] / M. Suenaga // J. Comput. Chem. Jpn. — 2005. — Vol. 4, № 1. — P. 25–32. [Electronic resource]: [www1.bbiq.jp/zzzfelis/Facio.html](http://www1.bbiq.jp/zzzfelis/Facio.html).
16. Гордон, А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир, 1976. — 542 с.
17. Органические растворители [Текст] / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М. : ИЛ, 1958. — 520 с.
18. Климова, В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений [Текст] / В. А. Климова. — М. : Химия, 1967. — 207 с.

Надійшла до редколегії 23.12.2011

© Лящук С.М., Дорошенко Т.Ф., 2012

УДК 541:8.541.571.9:541.654

**В. В. Зайцева, Т. Г. Тюрина, А.В. Штонда (ИНФОРУ НАНУ)**

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ МОНОМЕРОВ В МАССЕ И СМЕСЯХ С РАСТВОРИТЕЛЕМ**

*Рассмотрен процесс самоассоциации молекул некоторых виниловых и аллиловых мономеров. Найдено смещение химического сдвига  $\Delta_H$  и  $\Delta_C$  атомов водорода и углерода групп  $=CH$ ,  $=CH_2$ ,  $C=O$  связанных молекул в спектрах ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ , установлено образование  $CN\cdots O$ ,  $CN\cdots N$  связей в самоассоциатах. Определены величины константы образования са-*