

Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер, А. Э. Баце, Ю. В. Гулбис

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  
5-(3,5,6-ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОН-2-ИЛ)-2-ИЗОПРОПИЛИДЕН-  
ГИДРАЗИНОТИАЗОЛА И 2-ИЗОПРОПИЛИДЕНАЗИНО-  
ТИАЗОЛИНОВ**

При взаимодействии в ацетоне 2,5-дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[*b*]фурана с тиосемикарбазидом, а также его 4-метил- и 4-фенилзамещенными получены 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-(изопропилиденгидразино)тиазол и 3-R-2-(изопропилиденазино)тиазолины соответственно. Показано, что при их гидролизе образуются 3-амино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-имино(2-R-имино)тиазолины. Указанные продукты гидролиза и их предшественники окислены до соответствующих 2-гетарилзамещенных 3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонов.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований [1, 2] по синтезу гетарилзамещенных трихлор-1,4-бензохинонов на базе универсального синтона — 2,5-дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[*b*]фурана (I) [3]. В молекулах этих соединений наблюдается внутримолекулярный перенос заряда между электронодонорным гетероциклом и электроноакцепторным фрагментом бензохиона, что отражается в их электронных спектрах.

Реакции бензофурана I с тиосемикарбазидом и его замещенными открывают широкие возможности для получения разных гетероциклов, связанных связью C—C с остатком трихлорбензохиона.

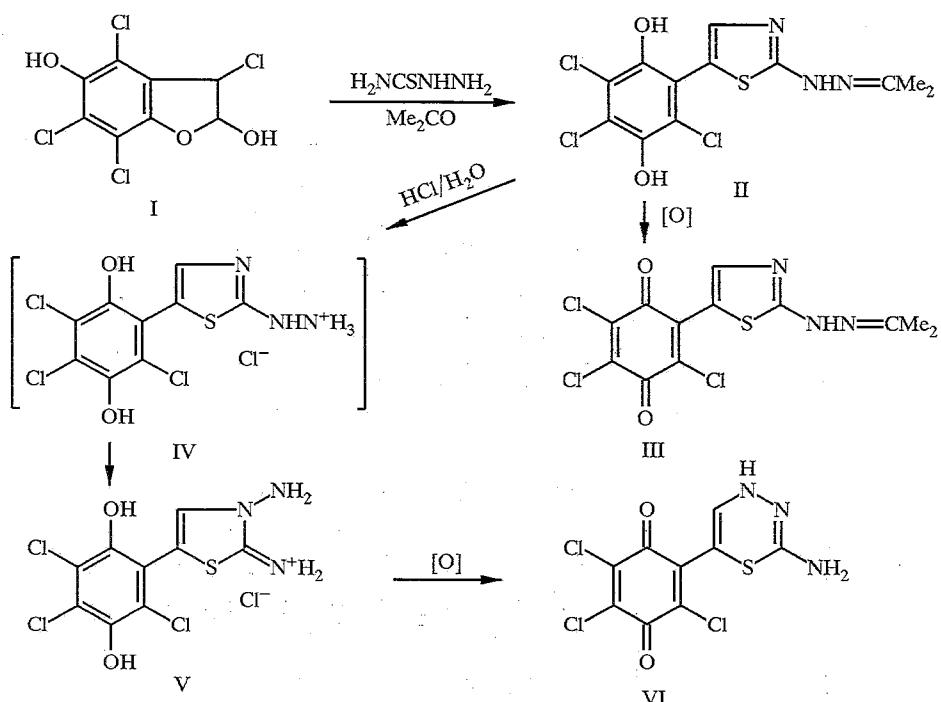
Известно [4—6], что  $\alpha$ -галогенкарбонильные соединения (дигидробензофуран I) является циклической таутомерной формой арилзамещенного  $\alpha$ -хлорацетальдегида [3]) в реакциях с тиосемикарбазидами могут образовывать производные 2-амино-4H(6H)-1,3,4-тиадиазинов, 2-гидразинотиазолов и 3-амино-2-иминотиазолинов, а также производные пиразола, если процесс образования 1,3,4-тиадиазина сопровождается экструзией атома серы.

В результате взаимодействия дигидробензофурана I с незамещенным тиосемикарбазидом в этаноле нами была получена смесь 2-гидразино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)тиазола и 3-амино-2-имино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)тиазолина [1]. Разделить эту смесь и выделить изомеры в индивидуальном виде не удалось, по-видимому, из-за их легкого взаимного превращения. Вследствие побочных реакций указанные соединения не удалось также окислить до соответствующих производных 1,4-бензохиона.

В настоящей работе при проведении реакции тех же реагентов в ацетоне образовался 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-(изопропилиденгидразино)тиазол (II), выделенный в виде гидрохлорида (II·HCl). Очевидно, сначала происходит конденсация тиосемикарбазида с ацетоном, приводящая к 1-изопропилидентиосемикарбазиду, который вступает в реакцию нуклеофильного замещения (обсуждение механизма см. ниже).

Окислением соединения II трихлоридом железа в водном диметилформамиде получен 2-(изопропилиденгидразино)-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазол (III). При кислотном гидролизе соединения II (кипячение с соляной кислотой в этаноле) происходит отщепление изопропилиденовой группы и образовавшийся гидрохлорид 2-гидразино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)тиазола (IV) изомеризуется в гидрохлорид 3-амино-5-(2,5-

Схема 1



дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-иминотиазолина (V). В этом проявляется большая стабильность 2-иминотиазолинового кольца по сравнению с 2-гидразинотиазольным.

При окислении соединения V трихлоридом железа в водном диметилформамиде образуется 2-амино-6-(3,5,6-трихлор-1,4-бензоинон-2-ил)-4Н-1,3,4-тиадиазин (VI). Окисление гидрохинонового фрагмента сопровождается изомеризацией тиазолинового кольца в 4Н-1,3,4-тиадиазиновое. Ранее нами показано, что при кипячении гидрохлорида 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-имино-3-фениламинотиазолина в этаноле происходит отщепление хлористого водорода с последующей изомеризацией в 2-амино-6-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-4-фенил-4Н-1,3,4-тиадиазин [7]. Очевидно, протонирование 3-амино-2-иминотиазолина стабилизирует эту структуру по сравнению с изомерным 2-амино-4Н-1,3,4-тиадиазином, а депротонирование действует в обратном направлении (см. также [5, 6]).

Недавно нами было показано, что при взаимодействии бензофурана I с 4-метил- и 4-фенилтиосемикарбазидами в этаноле или ацетонитриле образуются новые конденсированные гетероциклические производные бензофурана — гидрохлориды 8-гидрокси-2-метил(фенил)амино-6,7,9-трихлор-4a,9b-дигидро-4Н-1,3,4-тиадиазино [5,6-*b*]бензо [*d*]фурана [8].

При осуществлении реакций бензофурана I с 4-метил- и 4-фенилтиосемикарбазидами в ацетоне получены 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-(изопропилиденазино)-3-метил(фенил)тиазолины (VII<sub>a,b</sub>). Метилпроизводное VII<sub>a</sub> выделяется из реакционной смеси в виде гидрохлорида (VII<sub>a</sub>·HCl), а фенилпроизводное VII<sub>b</sub> — в виде сольватов с молекулой ацетона. При перекристаллизации соединения VII<sub>b</sub> из этанола образуется сольват с молекулой этанола. В этом случае также сначала происходит конденсация соответствующего тиосемикарбазида с ацетоном, а образующийся 1-изопропилиден-4-метил(фенил)тиосемикарбазид вступает в реакцию нуклеофильного замещения атома хлора в молекуле бензофурана. Промежуточный продукт VIII далее подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием тиазолинового цикла и одновременным

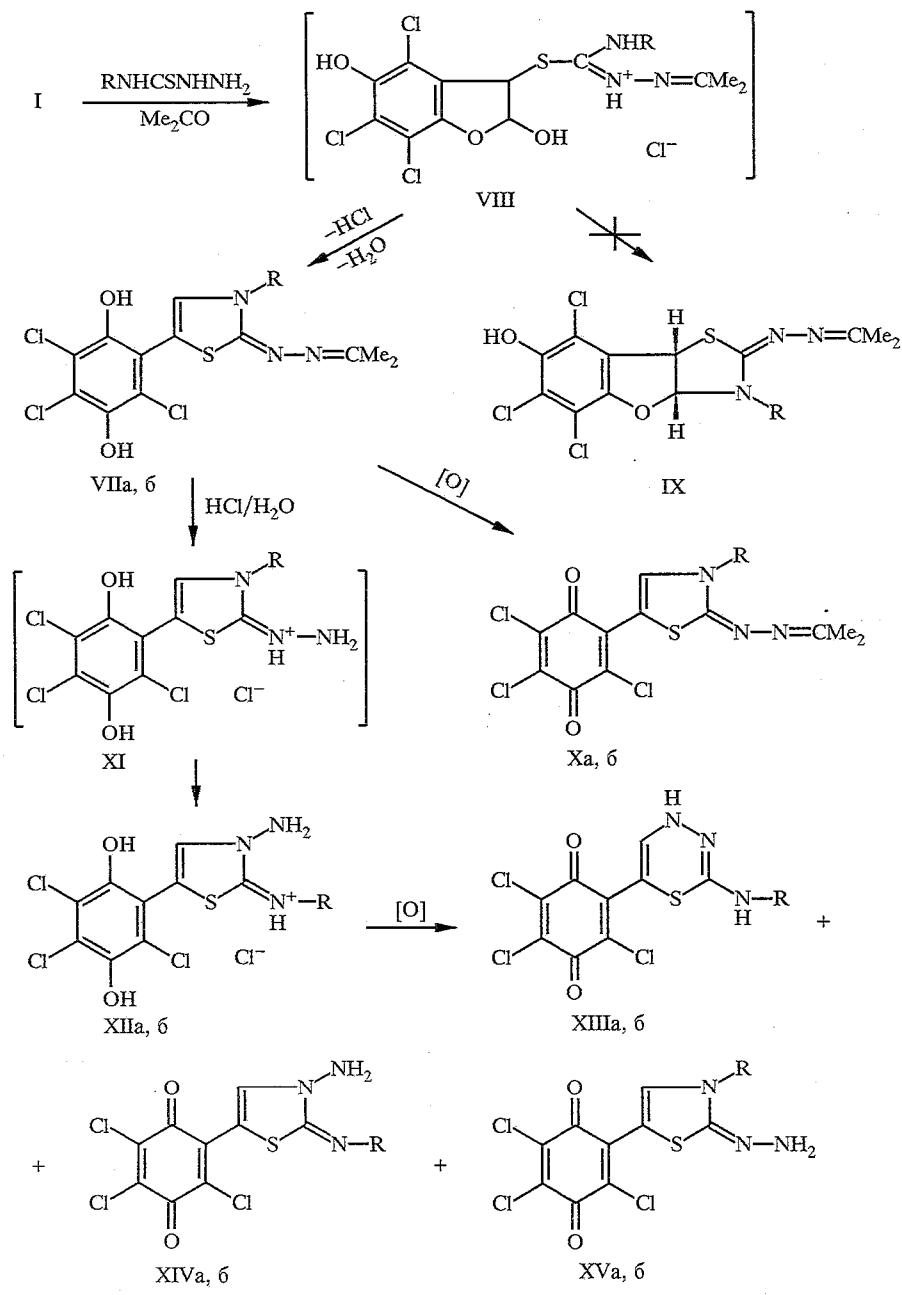
## Характеристика 2-гетарилзамещенных 3,5,6-трихлоргидрохинонов II, V, VIIa,b, XIIa,b

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ (разл.)	ИК спектр (тонкий слой), $\nu, \text{ см}^{-1}$	Спектр ПМР ( $\text{ДМСО}-\text{D}_6$ ), $\delta, \text{ м. д.}$	Выход, %
II·HCl	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$	>230	3270 ш., 3120, 2905, 1620, 1557	2,02 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2,05 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 7,47 (1H, с, 4-H); 10,2 (4H, уш. с, 2OH, $\text{NH}_2$ , $\text{N}^+\text{H}_2$ )	94
V	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	219...220	3362, 3200...3000 ш., 1667, 1618, 1578, 1562	7,32 (1H, с, 4-H); 9,5 (6H, уш. с, 2OH, $\text{NH}_2$ , $\text{N}^+\text{H}_2$ )	93
VIIa·HCl	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$	206...207	3200...3000 ш., 3106, 2778, 1610, 1550	2,09 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2,18 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3,71 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 7,53 (1H, с, 4-H); 8,95 (3H, уш. с, 2OH, $\text{N}^+\text{H}$ )	99
VIIb·( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> CO	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$	180...182	3400...3200 ш., 2930 ш., 2620 ш., 1714, 1588, 1530	1,98 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2,06 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2,09 (6H, с, $\text{CH}_3$ -ацетона); 7,42 (1H, с, 4-H); 7,3...7,8 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	80
VIIb· $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	175...177	3300...3100 ш., 3102, 2974, 1618, 1596, 1566, 1552	1,07 (3H, т, $\text{CH}_3$ -этанола); 1,96 (6H, с, $2\text{CH}_3$ ); 3,47 (2H, к, $\text{CH}_2$ -этанола); 4,18 (1H, уш. с, $\text{OH}$ -этанола); 7,38 (1H, с, 4-H); 7,3...7,8 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9,64 (1H, уш. с, $\text{OH}$ ); 9,84 (1H, уш. с, $\text{OH}$ )	70
XIIa	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	217...218	3326, 3200...2800 ш., 1666, 1622, 1582, 1550	3,56 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 7,47 (1H, с, 4-H); 10,0 (5H, уш. с, 2OH, $\text{NH}_2$ , $\text{N}^+\text{H}$ )	92
XIIb	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	218...219	3310, 3400...2900 ш., 1672, 1626, 1598, 1578	7,58 (6H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4-H); 9,98 (5H, уш. с, 2OH, $\text{NH}_2$ , $\text{N}^+\text{H}$ )	89

раскрытием бензофуранового кольца (VIII → VII). Замыкание шестичленного цикла 4Н-1,3,4-тиадиазина здесь невозможно по структурным соображениям, а образование конденсированной системы IX (ср. [8]) не наблюдается.

Соединения VII<sub>a,b</sub> гладко окисляются трихлоридом железа в водном диметилформамиде до 2-изопропилиденазино-3-метил(фенил)-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазолинов (Xa,b). При кипячении с соляной кислотой в растворе этанола тиазолины VII<sub>a,b</sub> подвергаются гидролизу с отщеплением изопропилиденовой группы в виде ацетона; при этом промежуточно образовавшиеся гидрохлориды 2-гидразONO-5-(2,5-дигидрок-

Схема 2



VII, X, XII–XV a R = Me, b R = Ph

## Характеристика 2-гетарилзамещенных 3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонов III, VI, X, XIII

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}^*$ (разл.) <sup>*2</sup>	$R_f$ (CHCl <sub>3</sub> )	ИК спектр (тонкий слой), $\nu, \text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}, \text{нм} (\lg \epsilon)$		Спектр ПМР (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>*3</sup> , $\delta, \text{м. д.}$	Выход, %
					этанол	хлороформ		
III	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	>240	0,20	3138, 2926, 1674, 1650, 1604, 1562, 1514	263 (4,11), 335 (4,18), 624 (3,76)	303 (4,25), 334 (4,10), 615 (3,68)	2,03 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2,13 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 8,42 (1H, с, 4-H)	94
VI	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	154...155	0,70	3334, 3142, 2926, 1670, 1606, 1562, 1548, 1510	277 (4,22), 334 (3,66), 450 (3,37)	276 (4,23), 338 (3,62), 472 (3,48)	8,51 (1H, с, 5-H)	67
Xa	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	>190	0,36	3142, 2918, 1662, 1636, 1552, 1534, 1512	293 (4,31), 348 (4,22), 720 (4,02)	298 (4,29), 358 (4,16), 762 (4,02)	2,08 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 3,54 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 8,22 (1H, с, 4-H)	95
Xb	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	165...168	0,62	3158, 2918, 1668, 1650, 1626, 1606, 1566, 1518	300 (4,27), 334 (4,15), 698 (3,90)	306 (4,14), 334 (4,01), 758 (3,85)	1,96 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2,07 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7,50 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8,36 (1H, с, 4-H)	85
XIIIa	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	143...145	0,37	3330, 3142, 2924, 1662, 1530	290 <sup>*4</sup> , 334, 527	297 <sup>*4</sup> , 361, 561	3,38 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 7,96 (1H, с, 5-H)	44
XIIIb	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	>210	0,70	3330, 3070, 2930, 1674, 1596, 1548	283 <sup>*4</sup> , 335, 401, 523	287 <sup>*4</sup> , 334, 401, 579	7,53 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8,02 (1H, с, 5-H)	42

<sup>\*2</sup> Соединения III, Xa,b перекристаллизованы из смеси бензол—гексан, 1 : 2, VI — из четыреххлористого углерода.

Соединение VI плавится без разложения.

<sup>\*3</sup> ПМР спектры соединений XIIIa,b сняты в растворе CD<sub>3</sub>CN.

<sup>\*4</sup> УФ спектр снят для насыщенного раствора соединения из-за его плохой растворимости, а также неустойчивости.

си-3,4,6-трихлорфенил)-3-метил(фенил)тиазолинов (XI<sub>a,b</sub>) перегруппировываются в гидрохлориды изомерных 3-амино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-метил(фенил)иминотиазолинов (XII<sub>a,b</sub>). Подобная изомеризация наблюдалась ранее при гидролизе 3-алкил-2-изопропилиденазино-4-фенилтиазолинов: под действием 2 н. соляной кислоты образовавшиеся 3-алкил-2-гидразоно-4-фенилтиазолины превращались в 3-амино-2-алкилимино-4-фенилтиазолины [4]. Большая стабильность 3-амино-2-алкил(арил)иминотиазолинов по сравнению с изомерными 3-алкил(арил)-2-гидразонотиазолинами отмечена также в ряде других случаев [5, 6].

При окислении иминотиазолинов XII<sub>a,b</sub> трихлоридом железа в водном диметилсульфоксиде в качестве основных продуктов получены 2-метил(фенил)амино-6-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)-4Н-1,3,4-тиадиазины (XIII<sub>a,b</sub>). Небольшой выход этих соединений (около 40%) связан, по-видимому, с побочными реакциями, в том числе с образованием растворимых в воде соединений. Продукты окисления кроме тиадиазинов XIII<sub>a,b</sub> содержат также изомерные им 3-амино-2-метил(фенил)имино-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазолины (XIV<sub>a,b</sub>) и 2-гидразоно-3-метил(фенил)-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазолины (XV<sub>a,b</sub>). Из-за легкого взаимного превращения изомеров разделение этой смеси связано с серьезными затруднениями.

В ИК спектрах кристаллических соединений II, VII<sub>a,b</sub> (табл. 1) наиболее интенсивная полоса, которую можно отнести к поглощению группы  $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}$ , наблюдается при 1620...1610, имеются также широкие полосы в интервале 3300...3000  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие колебаниям ассоциированных групп OH и группы  $\text{N}^+\text{H}$ . В спектрах гидрохлоридов V, XII<sub>a,b</sub>, полученных после гидролиза соединений II, VII<sub>a,b</sub>, соответственно имеются две интенсивные полосы при 1672...1664 и 1582...1578  $\text{cm}^{-1}$ , первая из которых, по-видимому, обусловлена колебаниями протонированной иминогруппы ( $\text{C}=\text{N}^+$ ), а вторая отвечает валентным колебаниям иминотиазольного кольца [9]. В этих спектрах наблюдаются также полоса поглощения аминогруппы (3362...3310  $\text{cm}^{-1}$ ) и широкие полосы ассоциированной группы OH и группы  $\text{N}^+\text{H}$  в интервале 3400...2800  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектрах ПМР соединений II, VII<sub>a,b</sub> (табл. 1) имеются два синглета, отвечающие сигналам протонов двух неэквивалентных метильных групп изопропилиденового фрагмента, синглет протона 4-Н гетероцикла и уширенные сигналы протонов групп OH и NH. Кроме того, спектр тиазолина VII<sub>a</sub> содержит синглетный сигнал протонов группы NMe, а спектр тиазолина VII<sub>b</sub> — мультиплет протонов фенильного заместителя. В спектрах гидрохлоридов V, XII<sub>a,b</sub> сохраняются синглет протона 4-Н гетероцикла, а также уширенные сигналы протонов групп OH и NH.

В ИК спектрах хинонов III, X<sub>a,b</sub> (табл. 2) наблюдаются две полосы карбонильного поглощения при 1674...1662 и 1650...1636 ( $\text{C}=\text{O}$  хиона), а также полоса при 1566...1552  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$  хиона) [10], и отсутствуют полосы групп OH. В спектрах хинонов VI, XIII<sub>a,b</sub> поглощение группы  $\text{C}=\text{O}$  наблюдается в виде одной широкой полосы в интервале 1678...1662  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектры ПМР хинонов III, X<sub>a,b</sub> (табл. 2) содержат сигналы протонов метильных групп изопропилиденового фрагмента (в случае соединений III и X<sub>b</sub> — два синглета, соединения X<sub>a</sub> — один синглет) и синглет протона 4-Н гетероцикла. В спектрах хинонов VI, XIII<sub>a,b</sub> обнаруживается синглет протона 5-Н гетероцикла, а также сигнал протонов группы NMe для соединения XIII<sub>a</sub> или сигнал протонов фенильного заместителя для соединения XIII<sub>b</sub>.

В УФ спектрах хинонов VI, X<sub>a,b</sub>, XIII<sub>a,b</sub> (табл. 2) наблюдаются две полосы в интервале 280...335 нм, где перекрывается поглощение системы бензохиона и цикла иминотиазолина или тиадиазина. Наиболее

интенсивную из указанных полос можно отнести к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в системе бензохинона [11], а менее интенсивную — к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в цикле иминотиазолина или тиадиазина [12]. В спектре хинона III (в этаноле) имеются две полосы, соответствующие поглощению системы бензохинона (335 нм) и цикла тиазола (263 нм). Кроме этих полос в спектрах всех хинонов наблюдается полоса внутримолекулярного переноса заряда от гетероцикла к бензохиноновому фрагменту. При наличии в молекуле цикла тиазола (соединение III) или тиазолина (соединения X<sub>a,b</sub>) она находится в интервале 624...720 (в этаноле) или 615...762 (в хлороформе), а в случае цикла тиадиазина (соединения VI, X<sub>IIIa,b</sub>) отмечается гипсохромный сдвиг этой полосы до 450...527 нм (в этаноле) и 472...579 нм (в хлороформе). Уместно подчеркнуть, что для хинонов X<sub>a,b</sub> по сравнению со всеми синтезированными нами ранее 2-гетарилзамещенными 3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонами (см. [1, 2]) полоса переноса заряда появляется при наиболее длинных волнах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord M-80 для суспензий в нутроле (область 1900...1500  $\text{cm}^{-1}$ , призма NaCl) и гексахлорбутадиене (область 3800...2000  $\text{cm}^{-1}$ , призма LiF, микрослой). Электронные спектры сняты на приборе Specord M-40 для растворов в этаноле и хлороформе (концентрация  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Спектры ПМР получены на приборе Bruker H-90 ( $^1\text{H}$  90 МГц) в растворах DMSO-D<sub>6</sub> или CDCl<sub>3</sub>. Внутренний стандарт ТМС.

Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах с закрепленным слоем силикагеля Silufol UV-254, элюенты хлороформ или этилацетат—четыреххлористый углерод, проявление УФ светом и йодом.

2,5-Дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[b]фуран I получен по методике работы [3].

5-(2,5-Дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-изопропилиденгидразинотиазол (II•HCl) и 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-изопропилиденазино-3-метил(фенил)тиазолины (VII<sub>a</sub>•HCl, VII<sub>b</sub>) (табл. 1). Смесь 0,58 г (2 ммоль) бензофурана I и 2 ммоль соответствующего тиосемикарбазида в 10 мл ацетона кипятят 5 ч, охлаждают, выдерживают при 15...20 °C (в случае тиазолина IX<sub>b</sub> — при 0 °C) в течение 20 ч. Осадок продукта отделяют, промывают ацетоном и высушивают. Соединение VII<sub>b</sub> перекристаллизовывают из 60% этанола. Продукты реакций получают в виде бесцветных кристаллов.

Гидрохлориды 3-амино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-иминотиазолина (V) и 3-амино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-метил(фенил)иминотиазолинов (X<sub>IIIa,b</sub>) (табл. 1). Смесь 1 ммоль соединения II, IX<sub>a</sub> или IX<sub>b</sub>, 10 мл этанола и 5 мл концентрированной соляной кислоты кипятят с обратным холодильником 0,5 ч, затем продолжают кипячение в течение 2 ч с насадкой Дина—Старка. По мере отгонки этанола и образовавшегося ацетона из реакционной смеси выпадает осадок. Реакционную смесь выдерживают при 0 °C в течение 20 ч, осадок продукта отделяют, промывают водой, этанолом, эфиром и высушивают. При хранении продукты реакции темнеют.

2-Изопропилиденгидразино-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)-тиазол (III), 2-изопропилиденазино-3-метил(фенил)-5-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)тиазолины (X<sub>a,b</sub>), 2-амино-6-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)-4Н-1,3,4-тиадиазин (VI) и 2-метил(фенил)амино-6-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)-4Н-1,3,4-тиадиазины (X<sub>IIIa,b</sub>) (табл. 2). К раствору 1 ммоль соединения II, V, VII<sub>a,b</sub> в 10 мл диметилформамида или X<sub>IIIa,b</sub> — в 10 мл диметилсульфоксида при перемешивании (магнитная мешалка) и 20 °C в течение 2..3 мин по каплям добавляют 20 мл 20% водного раствора трихлорида железа. Реакционную смесь перемешивают при 20 °C еще 2 ч, затем добавляют к ней 20 мл воды, осадок продукта отделяют, промывают водой и перекристаллизовывают. Получают интенсивно окрашенные кристаллы: синего III, красного VI, сине-зеленого X<sub>a,b</sub> и фиолетового цвета X<sub>IIIa,b</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валтер Р. Э., Карливан Г. А., Утинаш М. Ф., Гулбис Ю. В. // Сибирский химический журнал. — 1992. — Вып. 4. — С. 39.
2. Valters R., Karlīvāns G., Gulbis J., Utināns M., Bace A. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. — 1994. — Vol. 95—96. — P. 457.
3. Валтер Р. Э., Лиепиньши Э. Э., Карливан Г. А., Зиньковска В. Р., Утинаш М. Ф. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 436.
4. Beyer H. // Z. Chem. — 1969. — Bd 9, Heft 10. — S. 361.
5. Усольцева С. В., Андронникова Г. П., Мокрушин В. С. // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 435.
6. Новикова А. П., Перова Н. М., Чупахин О. Н. / ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1443.
7. Karlīvāns G., Gulbis J., Valters R., Bāce A., Kampare R. // Latv. ķim. žurn. — 1994. — № 1. — 99. lpp.
8. Карливан Г. А., Валтер Р. Э., Баце А. Э., Гулбис Ю. В. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 463.
9. Katritzky A. R., Taylor P. I. // Physical Methods in Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky. — New York; London: Acad. Press, 1974. — Vol. 4. — P. 306, 326.
10. Berger S., Rieker A. // The Chemistry of the Quinonoid Compounds / Ed. S. Patai. — London; New York; Sydney; Toronto: Wiley, 1974. — Vol. 1, Part 1. — P. 186.
11. Berger S., Hertl P., Rieker A. // The Chemistry of the Quinonoid Compounds / Ed. S. Patai, Z. Rappoport. — Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1988. — Vol. 2, Part 1. — P. 42.
12. Новикова А. П., Перова Н. М., Егорова Л. Г., Брагина Е. М. // ХГС. — 1991. — № 6. — С. 843.

Рижский технический университет,  
Riga LV-1048

Поступило в редакцию 01.07.96