

УДК 547.567

## ВЗАЄМОДІЯ 1-АРИЛ-1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-ТІОЛІВ З 1,4-ХІНОНАМИ

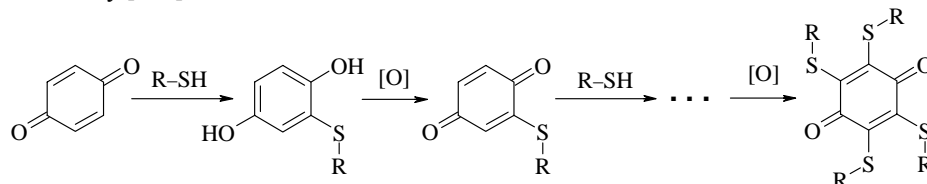
Р. Мартяк

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: martyak@ukr.net

Досліджено взаємодію 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіолів з 1,4-бензохіноном. З'ясовано, що реакція відбувається як 1,4-приєднання до хінонового циклу, унаслідок якої утворюються 2-(1-арил-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)бензен-1,4-діоли. Доведено, що природа замісника в монозаміщених 2-арил-1,4-бензохінонах впливає на регіоселективність приєднання 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіолів. Синтезовано 2-(1-арил-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,4-бензохінони та показано можливість одержання гетероциклів на їхній основі.

*Ключові слова:* 1,4-бензохінон, 2-арил-1,4-бензохінони, 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіоли, 1,4-приєднання, гетероцикли.

Взаємодія 1,4-хінонів з тіольними реагентами відбувається як 1,4-приєднання (кон'юговане приєднання) SH-групи до спряженої C=C–C=O системи хінону. Найчастіше така взаємодія приводить до утворення монозаміщених гідрохінонів, які, проте, нерідко зазнають окиснення *in situ* вихідним хіноном чи киснем повітря у відповідні хінони. За таких умов, наприклад, з 1,4-бензохінону та надлишку тіолу можуть утворюватися похідні 2,3-, 2,5- і 2,6-біс-, 2,3,5-трис- і 2,3,5,6-тетракіс-1,4-бензохінону [1–3]:



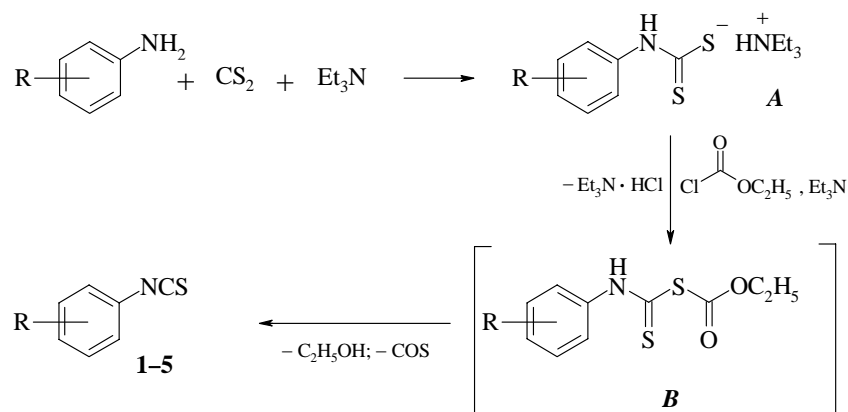
У реакціях кон'югованого приєднання до 1,4-хінонів вивчали аліфатичні [3–13], ароматичні [4, 9, 14–16], а також гетероциклічні [17–22] тіоли. З препаративною метою таким способом найзручніше отримувати моносульфаніл-заміщені гідрохінони і 1,4-бензохінони, оскільки приєднання наступної молекули тіолу часто відбувається неселективно.

Альтернативні способи отримання монотіопохідних 1,4-хінонів запропоновано у працях [23–25], а синтетичні можливості реакцій 1,4-хінонів з біфункційними S-нуклеофілами розглянуто у праці [26].

Хінони та гідрохінони з сульфуровмісними замісниками застосовують в органічному синтезі як синтони і реагенти. Їх використовують як модифікатори полімерів, ефективні інгібітори процесів окиснення та полімеризації нафтопродуктів, мастильних і полімерних матеріалів, компоненти метало-карбонільних комплексів, співкаталізатори в паладій-каталітичних реакціях [3].

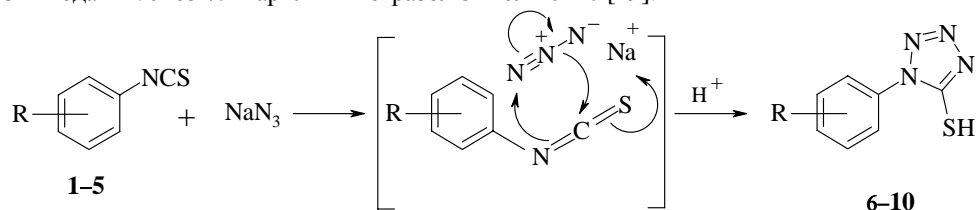
У працях [19, 20] повідомлено про взаємодію 1,4-бензохінону та деяких заміщених 1,4-хінонів з 1-феніл-5-меркаптотетразолом, результатом якої є утворення тетразолілітіозаміщених гідрохінонів. На наш погляд, цікаво було б дослідити взаємодію 1,4-бензохінонів з модифікованими за ароматичним циклом 1-арил-5-меркаптотетразолами.

Для одержання арилізотіоціанатів **1-5** використали взаємодію первинних ароматичних амінів з дисульфідом карбону за наявності органічних основ за методикою праці [27], оскільки саме цей спосіб дає змогу отримувати вихідні синтони з високими виходами. Запропонований синтез складається з трьох етапів: а) утворення дітіокарбаматної солі **A**; б) перетворення солі **A** під дією етилхлоркарбонату в етоксикарбонілдітіокарбамат **B**; в) розклад **B** з утворенням *гірчичних олій* **1-5**:



R = H (**1**), 2-Me (**2**), 3-Me (**3**), 4-Me (**4**), 3-OMe (**5**).

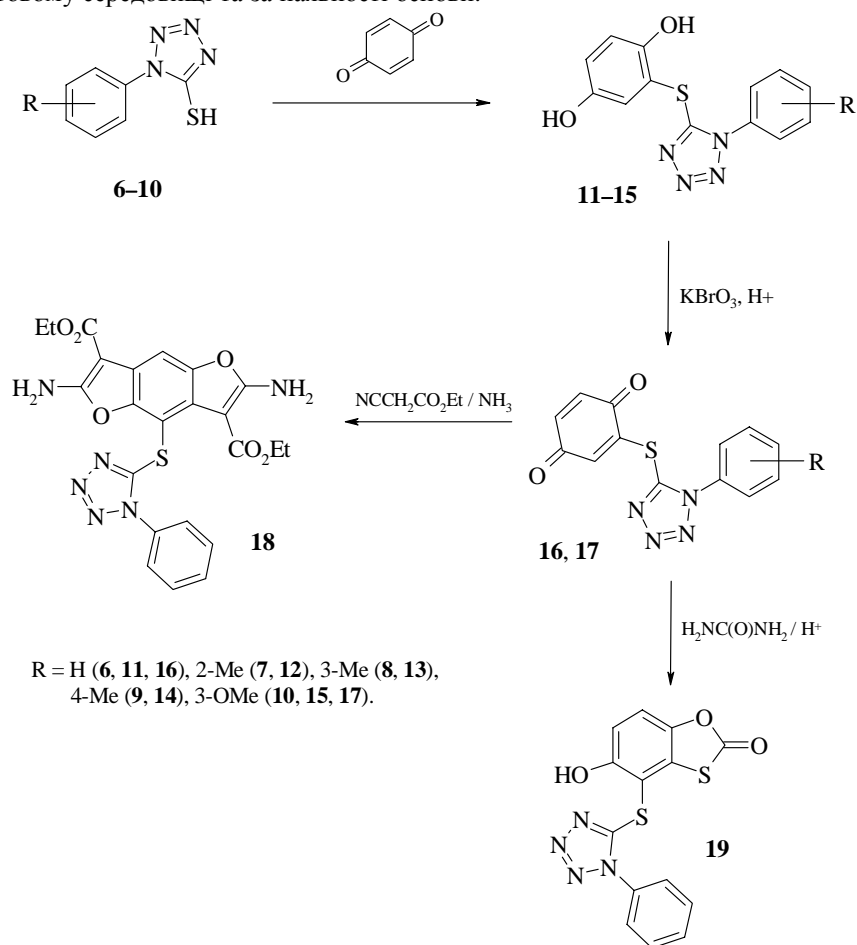
Відомо, що одним з найпоширеніших способів формування тетразольного циклу є реакції 1,3-диполярного приєднання (циклоприєднання [2+3]) азид-іона до нітрильної та інших груп [28]. Отже, взаємодією арилізотіоціанатів **1-5** з азидом натрію у водному середовищі за умов нагрівання з подальшим підкисленням реакційної суміші одержані з виходами 70–85 % 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіоли **6-10** [29]:



R = H (**6**), 2-Me (**7**), 3-Me (**8**), 4-Me (**9**), 3-OMe (**10**).

З'ясовано, що взаємодія 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіолів **6-10** з 1,4-бензохіноном легко відбувається у середовищі спирту з утворенням 2-(1-арил-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)бензен-1,4-діолів **11-15** з виходами 75–90 %. Окиснення гідрохінонів **11, 15** розчином бромату калію у кислотному середовищі за незначного нагрівання приводить до утворення з високими виходами відповідних 2-(1-арил-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,4-бензохінонів **16, 17**.

Оскільки отримані хінони можуть бути потенційно важливими напівпродуктами для органічного синтезу, то ми з'ясували можливість отримання на їхній основі конденсованих гетероциклічних систем. Зокрема, виявлено, що хінон **16** регіоселективно взаємодіє під час нагрівання з тіокарбамідом у водному кислотному середовищі з утворенням 5-гідрокси-4-(1-феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,3-бензоксатіол-2-ону **19**. Також доведено формування цікавої системи фуросбензофурану (сполука **18**) на прикладі реакції хінону **16** з етилціаноацетатом у спиртовому середовищі та за наявності основи.



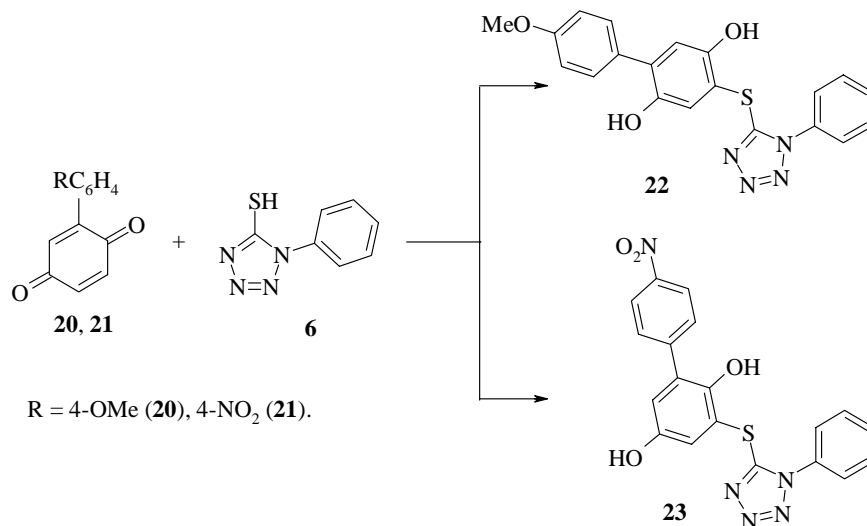
Будова сполук **11, 17–19** підтверджена даними елементного аналізу та  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Зокрема, у спектрі бензоксатіолу **19** наявні характерні дублети ароматичних протонів при С-6 та С-7 з константою спінової взаємодії 9,2 Гц та синглет гідроксильної групи (10,68 м.ч.), а для фуросбензофурану **18** простежується досить значна різниця в хімічних зміщеннях сигналів метильних і метиленових протонів двох груп  $\text{CO}_2\text{Et}$  (~ 0,2 м.ч.), що можна пояснити екранувальним впливом гетарильного замісника на одну з естерних груп, яка просторово розташована в молекулі фуросбензофурану значно ближче до нього, ніж інша.

Відомо, що монозаміщені хінони з нуклеофільними реагентами загалом реагують неселективно, суттєву роль тут відіграє природа замісника в хіноновому циклі. Згідно з квантово-хімічними розрахунками, для заміщеного у 2-положенні 1,4-бензохінону порядок реакційної здатності у випадку нуклеофільного приєднання змінюється так: для донорних замісників (C-5 > C-6 >> C-3), для акцепторних замісників (C-3 >> C-6 > C-5) [3, 30].

У ході дослідження взаємодії 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіолів **6–10** з 2-арил-1,4-бензохінонами ми отримали результати, які, загалом, узгоджуються з теоретичними розрахунками реакційної здатності та підтверджують дані авторів праці [20]. Лише у двох випадках, а саме – у разі використання в реакції з 1-феніл-1*H*-тетразол-5-тіолом **6** 2-(4-метоксифеніл)-1,4-бензохінону **20** та 2-(4-нітрофеніл)-1,4-бензохінону **21** з реакційного середовища, вдалося виділити індивідуальні продукти 1,4-приєднання – заміщені гідрохінони **22** і **23**. Інші арилбензохінони утворювали суміші продуктів приєднання. Реакцію проводили за умов синтезу сполук **11–15**. Будову дизаміщених гідрохінонів **22** і **23** детально проаналізовано і підтверджено методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії.

Зокрема, з'ясовано, що у випадку арилхінону з акцепторним замісником (NO<sub>2</sub>-група) нуклеофільний реагент **6** скеровується у положення 6 хінонового циклу (утворюється сполука **23**), наявність електронодонорного замісника (CH<sub>3</sub>O-група) змінює напрям реакції, у результаті утворюється дизаміщений гідрохінон **22**. Такий висновок зроблено на підставі даних <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії сполук **22** і **23**. У спектрі сполуки **23** поряд з іншими сигналами простежуються дублети ароматичних протонів фенольного циклу при 6,84 і 6,88 м. ч., що перебувають у *meta*-положенні один щодо іншого з характерною константою далекої спин-спинової взаємодії (<sup>4</sup>*J* = 2,4 Гц), а для сполуки **22** сигнали відповідних протонів (6,77 і 6,90 м. ч.) відображаються у вигляді синглетів (без розщеплення), що можна спостерігати лише для протонів ароматичного ядра, які розміщені один до одного в *para*-положеннях. Для обидвох сполук наявні синглети протонів гідроксильних груп (8,70–9,16 м. ч.).

Утворення саме 6-(4-нітрофеніл)-2-(1-феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-бензен-1,4-діолу **23**, а не ізомерного йому 3-арилзаміщеного, на нашу думку, можна пояснити, імовірно, стеричними перешкодами для атома С-3 хінонового циклу.



Проведені дослідження засвідчили, що 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіоли виявляють високу активність у реакціях з 1,4-бензохінонами, а синтезовані на їхній основі 2-(1-арил-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,4-бензохінони можуть бути успішно застосовані для отримання різноманітних гетероциклів, які, зокрема, завдяки наявності у структурі тетразольного циклу можуть становити значний інтерес як об'єкти для дослідження біологічної активності [31].

**Експериментальна частина.** Температури плавлення синтезованих сполук визначали в електричному приладі для визначення температур плавлення у відкритих капілярних трубках, і їхні значення не точні. Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР записували на приладах Bruker AC-300 (300 МГц) у  $\text{DMSO-D}_6$  (сполуки **11**, **23**), Varian Mercury (400 МГц) у  $\text{DMSO-D}_6$  (сполуки **17**, **19**), Bruker DRX500 (500 МГц) у  $\text{DMSO-D}_6 + \text{CCl}_4$  (сполуки **18**, **22**), внутрішній стандарт – ТМС. Хімічні зміщення наведено стосовно сигналу розчинника ( $\text{DMSO}$ , 2,50 м. ч.), константи спин-спінової взаємодії зазначено у герцах.

**Загальна методика синтезу арилізотіоціанатів 1–5.** До розчину 0,1 моль ароматичного аміну в мінімальній кількості бензену додавали 6,6 мл (0,1 моль) дисульфиду карбону та 14 мл (0,1 моль) триетиламіну. Суміш перемішували і охолоджували до 0 °С. Після закінчення утворення триетиламонійної солі дитіокарбамату (від 3 год до 3–4 днів, залежно від основності аміну) осад відфільтровували, сіль промивали безводним етером і висушували на повітрі близько 10 хв. Після цього сіль розчиняли в 75 мл хлороформу, додавали 14 мл триетиламіну і знову охолоджували до 0 °С. До утвореного розчину докrapували, перемішуючи, упродовж 15 хв 10,2 мл (0,1 моль) етилхлорокарбонату. Реакційну суміш перемішували при 0 °С 10 хв і залишали за кімнатної температури на 1 год. Хлороформний розчин промивали 3 М розчином  $\text{HCl}$  і двічі водою та осушували над безводним сульфатом натрію. Після цього хлороформ відганяли, а відповідний сирий арилізотіоціанат очищали перегонкою у вакуумі або перекристалізацією з етанолу. Виходи сполук **1–5** становили 75–90 %. Їхні константи відповідають даним праць [27, 32].

**Загальна методика синтезу 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіолів 6–10.** До розчину 3,25 г (0,05 моль) азиду натрію в 100 мл води додавали 0,04 моль відповідного арилізотіоціанату. Реакційну суміш кип'ятили впродовж 4 год. Після охолодження підкисляли розведеною (1:1) хлоридною кислотою, утворений осад відфільтровували, промивали водою, висушували і перекристалізовували з етанолу. Виходи сполук **6–10** становили 70–85 %. Їхні константи відповідають даним праць [29, 33, 34].

**Загальна методика синтезу 2-(1-арил-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-бензен-1,4-діолів 11–15.** До суспензії 12 ммоль відповідного 1-арил-1*H*-тетразол-5-тіолу **6–10** в 20 мл метанолу частинами, перемішуючи, упродовж 30 хв додавали 1,3 г (12 ммоль) 1,4-бензохінону. Після цього реакційну суміш перемішували ще 1,5 год за кімнатної температури. Утворений осад відфільтровували, промивали метанолом і висушували. Сполуку **13** перекристалізовували з етанолу, інші сполуки очищали короткотривалим кип'ятінням в ацетоні.

**2-(1-Феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)бензен-1,4-діол 11.** Вихід – 90 %; білі кристали;  $T_{\text{пл}} = 216\text{--}217$  °С (розкл.) [19]. ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 6,65 д.д (1*H*,  $^3J = 8,7$ ,  $^4J = 2,7$ , 5-*H*), 6,71 д (1*H*,  $^3J = 8,7$ , 6-*H*), 6,76 д (1*H*,  $^4J = 2,7$ , 3-*H*), 7,53–7,65 м (3*H*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,65–7,75 м (2*H*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8,71 с (1*H*, *OH*), 9,19 с (1*H*, *OH*). Знайдено, %: С 54,38; Н 3,49; N 19,66; S 11,26.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 54,54; Н 3,52; N 19,57; S 11,20.

**2-[1-(2-Метилфеніл)-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл]бензен-1,4-діол 12.** Вихід – 88 %; білі кристали;  $T_{пл} = 218–219$  °С (розкл.). Знайдено, %: С 56,12; Н 4,07; N 18,76; S 10,54.  $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ . Обчислено, %: С 55,99; Н 4,03; N 18,65; S 10,68.

**2-[1-(3-Метилфеніл)-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл]бензен-1,4-діол 13.** Вихід – 84 %; білі кристали;  $T_{пл} = 187–188$  °С (розкл.). Знайдено, %: С 56,05; Н 4,10; N 18,51; S 10,64.  $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ . Обчислено, %: С 55,99; Н 4,03; N 18,65; S 10,68.

**2-[1-(4-Метилфеніл)-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл]бензен-1,4-діол 14.** Вихід – 77 %; білі кристали;  $T_{пл} = 212–213$  °С (розкл.). Знайдено, %: С 56,22; Н 4,13; N 18,85; S 10,60.  $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ . Обчислено, %: С 55,99; Н 4,03; N 18,65; S 10,68.

**2-[1-(3-Метоксифеніл)-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл]бензен-1,4-діол 15.** Вихід – 75 %; білі кристали;  $T_{пл} = 191–192$  °С (розкл.). Знайдено, %: С 53,09; Н 3,78; N 17,82; S 10,05.  $C_{14}H_{12}N_4O_3S$ . Обчислено, %: С 53,16; Н 3,82; N 17,71; S 10,14.

**2-(1-Феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,4-бензохінон 16.** До розчину 0,7 г бромату калію в 35 мл крижаної оцтової кислоти і 12 мл 2% сульфатної кислоти частинами, перемішуючи, упродовж 30 хв додавали 2,5 г (8,7 ммоль) 2-(1-феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)бензен-1,4-діолу **11**. Після цього реакційну суміш перемішували 1 год за температури 40 °С, охолоджували, додавали 50 мл води, утворений осад відфільтровували, промивали етанолом і висушували. Отримали 1,7 г продукту. Вихід – 74 %; жовті кристали;  $T_{пл} = 156–157$  °С (EtOH) (157–158 °С (розкл.) [19]). Знайдено, %: С 55,09; Н 2,87; N 19,85; S 11,20.  $C_{13}H_8N_4O_2S$ . Обчислено, %: С 54,92; Н 2,84; N 19,71; S 11,28.

**2-[1-(3-Метоксифеніл)-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,4-бензохінон 17.** Отримували окисненням 2-[1-(3-метоксифеніл)-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл]-бензен-1,4-діолу **15** броматом калію за методикою, аналогічною до наведеної вище. Вихід – 87 %; світло-жовті кристали;  $T_{пл} = 102–103$  °С (EtOH). ЯМР  $^1H$   $\delta$ : 3,84 с (3H,  $CH_3O$ ), 6,81 д (1H,  $^4J = 2,4$ , 3-H), 6,83 д.д (1H,  $^3J = 10,4$ ,  $^4J = 2,4$ , 5-H), 6,96 д (1H,  $^3J = 9,6$ , 6-H), 7,16 д.д (1H,  $^3J = 8,2$ ,  $^4J = 2,6$ ,  $C_6H_4$ ), 7,23 д (1H,  $^3J = 8,0$ ,  $C_6H_4$ ), 7,29 с (1H,  $C_6H_4$ ), 7,51 т (1H,  $^3J = 8,4$ ,  $C_6H_4$ ). Знайдено, %: С 53,62; Н 3,30; N 17,89; S 10,11.  $C_{14}H_{10}N_4O_3S$ . Обчислено, %: С 53,50; Н 3,21; N 17,82; S 10,20.

**Діетил 2,6-діаміно-4-(1-феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)фуоро[2',3':4,5]-бензо[*b*]фуран-3,7-дикарбоксилат 18.** До суспензії 3,55 г (12,5 ммоль) 2-(1-феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,4-бензохінону **16** в 30 мл етанолу додавали 3,5 мл етилціаноацетату і 6 мл 25% водного розчину аміаку. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури впродовж 30 хв, тоді виливали у воду (300 мл) і підкислювали розведеною (1:1) сульфатною кислотою. Олієподібну речовину кип'ятили спочатку в етанолі, тоді в ацетоні. Твердий залишок відфільтровували і перекристалізували з ДМФА. Отримали 1 г продукту. Вихід – 36 %; лілові кристали;  $T_{пл} > 280$  °С (розкл.). ЯМР  $^1H$   $\delta$ : 1,22 т (3H, 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,42 т (3H, 7-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,16 к (2H, 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,32 к (3H, 7-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,36–7,62 м (10H,  $C_6H_5$  + 8-H + 2,6-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Знайдено, %: С 54,12; Н 3,89; N 16,64; S 6,36.  $C_{23}H_{20}N_6O_6S$ . Обчислено, %: С 54,33; Н 3,96; N 16,53; S 6,31.

**5-Гідрокси-4-(1-феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,3-бензоксатиол-2-он 19.** До розчину 0,4 г (5,3 ммоль) тіокарбаміду в 10 мл 2 н. хлоридної кислоти за кімнатної температури поступово, перемішуючи, додавали суспензію 1 г (3,5 ммоль) 2-(1-феніл-1*H*-тетразол-5-ілсульфаніл)-1,4-бензохінону **16** в 15 мл крижаної оцтової

кислоти. Реакційну суміш залишали за кімнатної температури на 1 год, тоді кип'ятили 1,5 год, охолоджували, осад, що утворився, відфільтровували, промивали на фільтрі етанолом і перекристалізовували з суміші EtOH–ДМФА, 1:3. Отримали 0,9 г продукту. Вихід – 75 %; білі кристали;  $T_{\text{пл}} = 203\text{--}204\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.). ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 6,94 д (1H, 7-H,  $^3J = 9,2$ ), 7,37 д (1H, 6-H,  $^3J = 9,2$ ), 7,60–7,70 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 10,68 с (1H, OH). Знайдено, %: C 48,69; H 2,27; N 16,39; S 18,77.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$ . Обчислено, %: C 48,83; H 2,34; N 16,27; S 18,62.

**2-Арил-1,4-бензохінони 20, 21** синтезували арилюванням 1,4-бензохінону діазонієвими солями за методикою праці [35], константи сполук **20, 21** відповідають наведеним там даним.

**Арил-2-(1-феніл-1H-тетразол-5-ілсульфаніл)бензен-1,4-діоли 22, 23**

отримували взаємодією 2-арил-1,4-бензохінонів **20, 21** з 1-феніл-1H-тетразол-5-тіолом **6** за методикою синтезу сполук **11–15**.

**5-(4-Метоксифеніл)-2-(1-феніл-1H-тетразол-5-ілсульфаніл)бензен-1,4-діол 22.**

Вихід – 58 %; сірі кристали;  $T_{\text{пл}} = 187\text{--}188\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (MeOH–ДМФА, 2:1) ( $188\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) [20]). ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 3,82 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6,77 с (1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 6,88 д (2H,  $^3J = 8,2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,90 с (1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7,46 д (2H,  $^3J = 8,2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,55–7,65 м (3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,68 д (2H,  $^3J = 8,2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8,70 с (1H, OH), 9,16 с (1H, OH). Знайдено, %: C 61,29; H 4,17; N 14,16; S 8,31.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: C 61,21; H 4,11; N 14,28; S 8,17.

**6-(4-Нітрофеніл)-2-(1-феніл-1H-тетразол-5-ілсульфаніл)бензен-1,4-діол 23.**

Вихід – 69 %; світло-жовті кристали;  $T_{\text{пл}} = 224\text{--}225\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (EtOH–ДМФА, 2:1) ( $223\text{--}226\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) [20]). ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 6,83 д (1H,  $^4J = 2,7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 6,88 д (1H,  $^4J = 2,7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7,55–7,67 м (3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,67–7,80 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,24 д (2H,  $^3J = 8,7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,73 с (1H, OH), 9,12 с (1H, OH). Знайдено, %: C 55,89; H 3,18; N 17,29; S 7,79.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ . Обчислено, %: C 56,02; H 3,22; N 17,19; S 7,87.

1. The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai (Ed.), Wiley, London-New York-Sydney-Toronto, 1974. Pt. 1, 2. 1274 p.; The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1988. Vol. 2. Pt. 1, 2. 1711 p.
2. Kutyrev A. A. Nucleophilic reactions of quinones // Tetrahedron. 1991. Vol. 47. N 38. P. 8043–8065.
3. Katritzky A. R., Fedoseyenko D., Mohapatra P. P., Steel P. J. Reactions of *p*-benzoquinone with sulfur nucleophiles // Synthesis. 2008. N 5. P. 777–787.
4. Posner T. Ueber die Constitution der Phenochinone, Thiophenochinone und Chinhydrone. Ein Versuch zur einheitlichen Erklärung der Additionsvorgänge beim Chinon // Ann. 1904. Bd. 336. S. 85–167.
5. Snell J. M., Weissberger A. The reaction of thiol compounds with quinones // J. Am. Chem. Soc. 1939. Vol. 61. N 2. P. 450–453.
6. Schubert M. The interaction of thiols and quinones // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. N 3. P. 712–713.
7. Burton H., David S. B. Addition reactions of quinones. Part I. The reaction of cysteine and thiourea and its derivatives with some quinones // J. Chem. Soc. 1952. P. 2193–2196.
8. Blackhall A., Thomson R. H. Quinones. Part II. The addition of mercapto-acids to benzoquinones and 1:4-naphthaquinone // J. Chem. Soc. 1953. P. 1138–1143.

9. *Fieser L. F., Turner R. B.* The addition of sulfhydryl derivatives to 2-methyl-1,4-naphthoquinone // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69. N 10. P. 2335–2338.
10. *Fieser L. F., Brown R. H.* Synthesis of naphthoquinones for studies of the inhibition of enzyme systems // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71. N 11. P. 3609–3614.
11. *Thomson R. H., Worthington R. D.* Quinones. Part 9. Side-chain alkylthiolation of methyl-1,4-naphthoquinones // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1980. P. 282–288.
12. *Thomson R. H., Worthington R. D.* Quinones. Part 10. Side-chain methylthiolation of methylbenzoquinones // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1980. P. 289–292.
13. *Ruiz V. M., Tapia R., Valderrama J., Vega J. C.* Studies on quinones. VII. Synthesis of some benzo[*b*]thiophene-4,7-diones // *J. Heterocyclic Chem.* 1981. Vol. 18. N 10. P. 1161–1164.
14. *Dimroth O., Kraft L., Aichinger K.* Über die Einwirkung von Thiophenolen auf Chinone // *Liebigs Ann. Chem.* 1940. Bd. 545. S. 124–139.
15. *Lyons J. M., Thomson R. H.* Quinones. Part III. Addition reactions of 1:4-naphthoquinones substituted in the 6-position // *J. Chem. Soc.* 1953. P. 2910–2915.
16. *Bruce D. B., Thomson R. H.* Quinones. Part V. The chemistry of naphthazarin // *J. Chem. Soc.* 1955. P. 1089–1096.
17. *Newby T. H., Howlett E. C.* Some thiazolylthio hydroquinones // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. N 10. P. 4720–4721.
18. *D'Amico J. J., Bartram T. W.* Thiazolethiols and their derivatives // *J. Org. Chem.* 1960. Vol. 25. N 8. P. 1336–1342.
19. *Porter R. F., Rees W. W., Frauenglass E.* et al. The chemistry of thioether-substituted hydroquinones and quinones. I. The 1,4-addition of a heterocyclic mercaptan to quinones // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29. N 3. P. 588–594.
20. *Wilgus H. S., III, Frauenglass E., Jones E. T.* et al. The chemistry of thioether-substituted hydroquinones and quinones. II. Substituent effects in the 1,4-addition of a heterocyclic mercaptan to monosubstituted quinones // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29. N 3. P. 594–600.
21. *Petersen S.* Über die Umsetzung von Mercaptopyridinen mit Naphthochinon-(1.4) // *Liebigs Ann. Chem.* 1965. Bd. 686. S. 115–122.
22. *Pollak A., Stanovnik B., Tišler M.* Synthesen in der Pyridazin-Reihe, 11. Mitt.: Über die Umsetzung einiger schwefelhaltiger Pyridazine mit Chinonen // *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97. N 5. S. 1523–1530.
23. *Alcalay W.* Mono-alkoylmercapto-quinones. Méthode de synthèse simple // *Helv. chim. acta.* 1947. Vol. 30. N 2. S. 578–584.
24. *Ukai S., Hirose K.* Reaction of phenol derivatives with sulfoxides. II. A new method of synthesis of monothio derivatives of *p*-benzoquinone // *Chem. Pharm. Bull.* 1968. Vol. 16. N 2. P. 195–201.
25. *Ukai S., Hirose K.* Reaction of phenol derivatives with sulfoxides. III. Synthesis and characterization of 2-alkylthio- and 2-arylthio-5-hydroxy-*p*-benzoquinones // *Chem. Pharm. Bull.* 1968. Vol. 16. N 2. P. 202–210.
26. *Мартяк Р.* Арилнафтохінони. 5. Синтез 4-арил-5-гідрокси-7,8-диметилнафто[2,1-*d*][1,3]оксатіол-2-онів // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2014. Вип. 55. Ч. 2. С. 316–321.
27. *Hodgkins J. E., Reeves W. P.* The modified Kaluza synthesis. III. The synthesis of some aromatic isothiocyanates // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29. N 10. P. 3098–3099.
28. *Иванский В. И.* Химия гетероциклических соединений. М., 1978.
29. *Stolle R.* Über Mercaptotetrazole // *J. prakt. Chem.* 1932. Bd. 133. N 1–2. S. 60–64.



30. *Rozeboom M. D., Tegmo-Larsson I.-M., Houk K. N.* Frontier molecular orbital theory of substituent effects on regioselectivities of nucleophilic additions and cycloadditions to benzoquinones and naphthoquinones // *J. Org. Chem.* 1981. Vol. 46. N 11. P. 2338–2345.
31. *Pokhodylo N. T., Matychuk V. S., Obushak M. D.* New convenient synthesis of 2,3-diaminothieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one derivatives from substituted alkyl 2-(1*H*-tetrazol-1-yl)thiophene-3-carboxylates // *Tetrahedron.* 2008. Vol. 64. N 7. P. 1430–1434.
32. *Lieber E., Ramachandran J.* Isomeric 5-(substituted)aminothiazotriazole and 1-substituted-tetrazolinethiones // *Can. J. Chem.* 1959. Vol. 37. N 1. P. 101–109.
33. *Lieber E., Pillai C. N., Hites R. D.* The reaction of nitrous acid with 4-substituted-thiosemicarbazides // *Can. J. Chem.* 1957. Vol. 35. N 8. P. 832–842.
34. *Freund M., Hempel H.* Ueber Abkömmlinge des Tetrazols // *Chem. Ber.* 1895. Bd. 28. S. 74–81.
35. *Brassard P., L'Écuyer P.* L'arylation des quinones par les sels de diazonium. I. Sur la synthèse des monoaryl-*p*-benzoquinones // *Can. J. Chem.* 1958. Vol. 36. N 4. P. 700–708.

## INTERACTION OF 1-ARYL-1*H*-TETRAZOLE-5-THIOLES WITH 1,4-QUINONES

**R. Martyak**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: martyak@ukr.net*

1-Aryl-1*H*-tetrazole-5-thiols **6–10** were synthesized in the reactions between aryl isothiocyanates **1–5** and sodium azide in water medium. It was stated that compounds **6–10** with 1,4-benzoquinone in alcohol medium lead to 2-(1-aryl-1*H*-tetrazol-5-ylsulfanyl)benzene-1,4-diols **11–15** with the yields 75–90%. Hydroquinones **11, 15** were oxidized by potassium bromate in acidic medium yielding the appropriate 2-(1-aryl-1*H*-tetrazol-5-ylsulfanyl)-1,4-benzoquinones **16, 17**.

It was shown that quinone **16** reacts regioselectively with thiocarbamide in water medium under heating to form 5-hydroxy-4-(1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-ylsulfanyl)-1,3-benzoxathiol-2-one **19**. Diethyl 2,6-diamino-4-(1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-ylsulfanyl)furo[2',3':4,5]benzo[*b*]furan-3,7-dicarboxylate **18** was obtained in the reaction of quinone **16** with ethyl cyanoacetate in the presence of base.

It was found that 2-aryl-1,4-benzoquinones **20, 21** and 1-phenyl-1*H*-tetrazole-5-thiol **6** react with formation of the appropriate aryl-2-(1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-ylsulfanyl)benzene-1,4-diols **22, 23**. The influence of substituent nature of monosubstituted-2-aryl-1,4-benzoquinones on the regioselectivity of 1-aryl-1*H*-tetrazole-5-thiols addition was observed.

The structure of compounds **11–19, 22, 23** were confirmed by elemental analysis, and additionally by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in the case of **11, 17–19, 22, 23**.

*Key words:* 1,4-benzoquinone, 2-aryl-1,4-benzoquinones, 1-aryl-1*H*-tetrazole-5-thiols, 1,4-addition, heterocycles.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014  
Прийнята до друку 30.12.2014