

3-萘基-5-萘偶氮基-[1, 3, 4]-噻二唑-2-硫酮 的合成及谱学研究^①

侯玉霞^② 范文秀

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道 453003)

摘 要 3-萘基-5-萘偶氮基-[1, 3, 4]-噻二唑-2-硫酮由二- α -萘基硫代卡巴腓与二硫化碳在碱性条件下发生加成闭环反应生成。文章研究了该反应的历程, 提出该反应的机理是亲核加成, 并通过 IR 谱、UV 谱和 NMR 谱对标题化合物的结构进行了表征。

关键词 噻二唑, 闭环反应, 结构表征。

中图分类号: O657. 2; O657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007) 04-0554-03

1 前言

噻二唑是含有 2 个氮原子和 1 个硫原子的芳香性杂环, 其衍生物具有极强的生物活性和药理活性, 已经被广泛应用于农药^[1, 2]、医药^[3]、生命科学及化工等方面。在医药方面, 1, 3, 4-噻二唑衍生物具有消炎、抗菌、抗肿瘤、抗糖尿、杀微生物、抗真菌及抗病毒等药理活性, 引起了研究者极大的兴趣。然而有关 3, 5-取代-[1, 3, 4]-噻二唑-2-硫酮衍生物的研究却很少。本文在比较温和的条件下, 使二- α -萘基硫代卡巴腓与二硫化碳发生闭环反应, 得到 3-萘基-5-萘偶氮基-[1, 3, 4]-噻二唑-2-硫酮。其晶体结构我们已报道^[4], 本文通过讨论标题化合物的 IR 谱、UV 谱和 NMR 谱, 对其结构进一步进行了表征。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Yanaco MP-500 熔点测定仪(日本柳本制造所); Perkin-Elmer 1400C 型元素分析仪(美国 PE 公司); Nicolet 170SX 傅立叶红外光谱仪(KBr 做压片, 美国 Nicolet 公司); JEOL FX-90Q 核磁共振仪(CDCl₃ 做溶剂, TMS 做内标, 日本电子公司)。

二- α -萘基-硫代卡巴腓根据文献[5]制备。其他试剂均为市售分析纯, 使用前未经进一步纯化。

2.2 实验方法

在装有温度计、冷凝管的三口烧瓶中加入新制的二- α -萘基硫代卡巴腓(5.3g)和乙腈, 溶液呈墨绿色。然后加入 50% 氢氧化钠(0.6g)水溶液, 滴加二硫化碳(1mL)。温度控制在 40℃, 反应 5h, 溶液由墨绿色逐渐变成棕黄色。放置冷却, 旋蒸出乙腈, 得红色固体。用热乙醇重结晶得到深红色晶体。mp 206—207℃。元素分析(理论值 C₂₂H₁₄N₄S₂: C, 66.30; H, 3.54; N, 14.06。实测值: C, 66.18; H, 3.48; N, 14.01)。

① 基金项目: 河南科技学院重点科研项目资助基金

② 联系人, 手机: (0737) 7026289; E-mail: yxhou@163.com

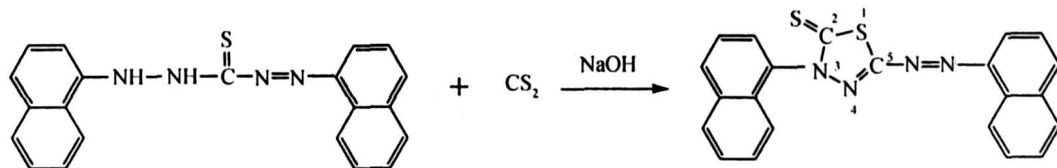
作者简介: 侯玉霞(1978—), 女, 河南省新乡市人, 讲师, 主要从事配位化学的研究工作。

收稿日期: 2007-05-08; 接受日期: 2007-05-16

3 结果与讨论

3.1 标题化合物的合成

合成反应可用下式表示:



反应产物表明, 二- α -萘基硫代卡巴腓与二硫化碳发生了亲核加成的闭环反应。二- α -萘基硫代卡巴腓上 C 与 S 之间的双键打开, N_3, N_4 与 H 之间的单键分别断开, 在 S 原子与 N_3 原子之间, 连接上由 CS_2 分子提供的 $-C \equiv S$ 基团, N_4 与 C_5 之间形成双键, 组成由 2 个 C, 2 个 N 和 1 个 S 形成的 1, 3, 4-噻二唑五员杂环。

3.2 红外光谱

标题化合物的红外光谱见图 1, 从图中可以看到, 3054cm^{-1} 处的吸收峰为萘环上 $\text{C}=\text{H}$ 伸缩振动峰, 1627cm^{-1} 、 1510cm^{-1} 、 1372cm^{-1} 处的吸收峰归属为萘环骨架振动峰, 1396cm^{-1} 处的吸收峰归属为 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动峰, 1251cm^{-1} 处的吸收峰归属为五员环上 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰^[6, 7], 1219cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为 $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动吸收峰, 773cm^{-1} 处的吸收峰为五元环上 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动峰。

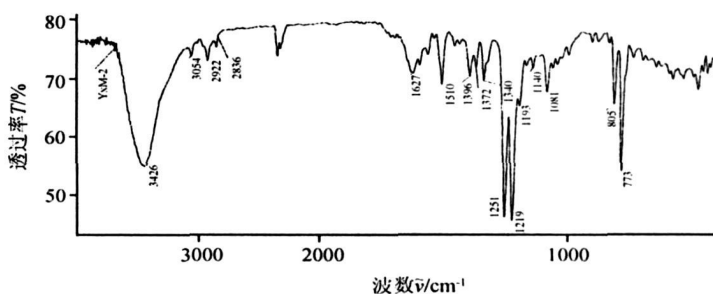


图 1 标题化合物的红外谱图

3.3 核磁共振谱

标题化合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 都是以 CDCl_3 做溶剂, 见图 2。

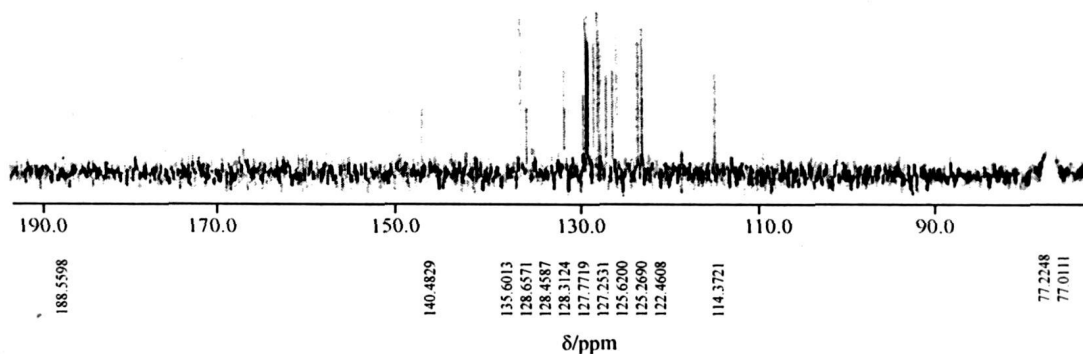


图 2 标题化合物的 ^{13}C NMR 谱图

从 ^{13}C NMR 谱中可以看到, 噻二唑环上 C_2 化学位移是 188.559, 而硫代卡巴腓的 $\text{C}=\text{S}$ 的 C 的化学位移在 160 附近^[8], 证明了标题化合物的环状结构; C_5 化学位移是 146.482^[9], 萘环上的碳化学位移是 114.372—135.601 之间的峰。从 ^1H NMR 谱中看到, 除了萘环上 H 的吸收峰外没有其他氢的吸收峰, 它们的化学位移在 7.260—8.823 之间, 证明标题化合物中存在的是偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$ 而不是 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 。

3.4 UV 谱

标题化合物在 219nm、286nm、324nm 和 463nm 附近有四个吸收峰, 219nm、286nm 处的吸收峰归属于萘环的两个吸收带; 324nm 处的吸收峰为偶氮基的 $n-\pi^*$ 跃迁; 463nm 处为 $C\equiv S$ 的 $n-\pi^*$ 跃迁^[10]。

4 结论

二- α -萘基硫代卡巴腓与二硫化碳发生加成反应, 一步合成了标题化合物, 该反应条件温和, 常压下 40℃ 就可以反应。通过 IR、NMR、UV 谱图进一步证明了标题化合物的环状结构。

参考文献

- [1] Sawhney S N, Gupta A, Sharma P K. Synthesis of Some 2-Heterocyclyl-5-nitrothiazoles as Potential Anthelmintics[J]. *Indian J. Chem. (B)*, 1991, **30**(6): 589—594.
- [2] Gupta A S, Ghosh M, Ghosh D. Low Temperature Magnetic Studies on Rare Earth Chelate Compounds[J]. *Indian J. Cryog.*, 1994, **19**(2): 10—11.
- [3] Suzuki T, Fuji H, Yamashita Y *et al.* Clathrate Formation and Molecular Recognition by Novel Chalcogen-Cyano Interactions in Tetracyanoquinodimethanes Fused with Thiadiazole and Delenadiazole Rings[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(8): 3034—3043.
- [4] Jian F F, Zhao P S, Hou Y X *et al.* A Novel Synthesis and Crystal Structure of 3, 5-Substituted-3H-[1, 3, 4]Thiadiazole-2-Thione[J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2003, **24**(12): 1843—1844.
- [5] 曾玉额, 张华山, 陈震华编. 现代化学试剂手册(第四分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [6] Naik P R, Pandeya S N, Singh P N. Synthesis Anti-Inflammatory and Analgesic Activities of 1, 2, 4-Thiadiazolidines and 1, 2, 4-Thiadiazoles[J]. *Pharmaceutike*, 1991, **4**(1): 44—47.
- [7] Prasad V S R, Reddy K K. Synthesis of 2, 6-Diaryl-[1, 2, 4]-Triazlo-[5, 1-b]-1, 3, 4-Thiadiazoles[J]. *Indian J. Chem. (B)*, 1991, **30B**(4): 435—436.
- [8] Gerrit L, Guido V, Jacques F *et al.* Synthesis of 1, 4-Disubstituted Tetrazoline-5-Thiones[J]. *J. Org. Chem.*, 1976, **41**(10): 1875—1876.
- [9] Gerrit L, Gabriel V, Suzanno T. Synthesis of Heterocycles from Aryl Isothiocyanates and Alkyl Azides[J]. *J. Org. Chem.*, 1977, **42**(7): 1159—1163.
- [10] Gerrit L, Suanne T, Gabriel V *et al.* Reaction Pathways in Nucleophilic Displacements with 1-Benzyl-2-Tetrazoline-5-Thione and 1, 2, 3, 4-Thiadiazoline-5-Thione[J]. *J. Org. Chem.*, 1974, **39**(25): 3770—3772.

Study on the Spectroscopy of 3-Naphthyl-5-Naphthylazo-1, 3, 4-Thiadiazole-5-Thione

HOU Yu-Xia FAN Wen-Xiu

(Department of Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract The compound 3-naphthyl-5-naphthylazo-1, 3, 4-thiadiazole-5-thione was synthesized by the ring-closing reaction of di- α -naphthyl-thiocarbazon and carbon bisulfide, and the reaction mechanism was discussed preliminarily as the nucleophilic addition. The title compound was characterized by IR, UV and NMR spectrometry.

Key words Thiadiazole, Ring-Closing Reaction, Structure Characterization.