

УДК 547.722 + 547.869.2

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЦИКЛА ФУРАНДИОНА О-АМИНОТИОФЕНОЛОМ: СИНТЕЗ 2*H*-1,4-БЕНЗОТИАЗИН-2,3(4*H*)-ДИОНА

© 2019 г. Н. А. Третьяков, М. В. Дмитриев, А. Б. Шеин, А. Н. Масливец*

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15

*e-mail: koh2@psu.ru

Поступила в редакцию 28 марта 2018 г.

После доработки 4 марта 2019 г.

Принята к публикации 15 марта 2019 г.

5-Арил-4-(3-арилхиноксалин-2-ил)фуран-2,3-дионы реагируют с *o*-аминотиофенолом с образованием 2*H*-1,4-бензотиазин-2,3(4*H*)-диона и (2*Z*)-1-арил-2-[3-арилхиноксалин-2(1*H*)-илиден]этан-1-онов.

Ключевые слова: 5-арилфуран-2,3-дион, 5-арил-4-(3-арилхиноксалин-2-ил)фуран-2,3-дион, *o*-аминотиофенол, 1,4-бензотиазин-2,3-дион, РСА.

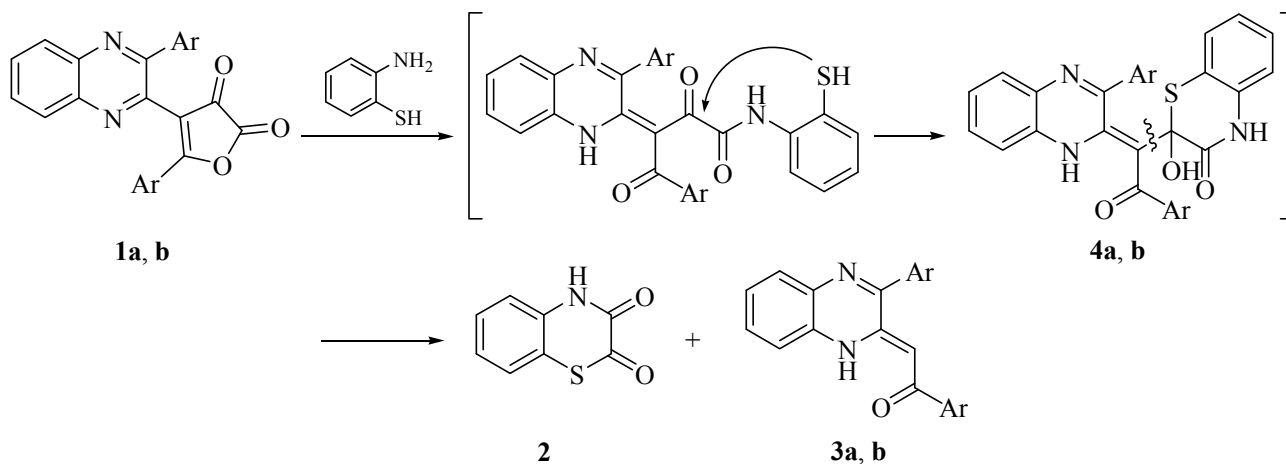
DOI: 10.1134/S0514749219050173

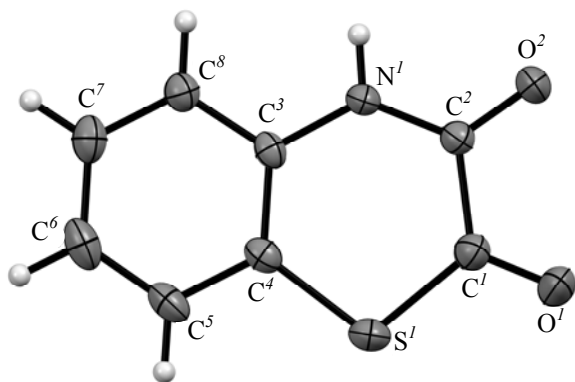
4-Незамещенные 5-арилфуран-2,3-дионы реагируют с *o*-аминотиофенолом с первоначальной атакой аминогруппой реагента карбонильной группы в положении 2 фурандионного цикла, раскрытием этого цикла по связи O¹-C² и дальнейшей атакой меркаптогруппой реагента карбонильной группы в положении 3, отщеплением молекулы воды и образованием 3-(2-оксо-2-фенилэтилиден)-3,4-дигидро-2*H*-1,4-бензотиазин-2-онов [1]. Реакции 4-гетерил-

замещенных 5-арилфуран-2,3-дионов с *o*-аминотиофенолом ранее не изучались.

При взаимодействии 5-арил-4-(3-арилхиноксалин-2-ил)фуран-2,3-дионов **1a, b** [2, 3] с *o*-аминотиофенолом в безводном хлороформе при 20°C образуются 2*H*-1,4-бензотиазин-2,3(4*H*)-дион **2**, структура которого подтверждена РСА, и (2*Z*)-1-арил-2-[3-арилхиноксалин-2(1*H*)-илиден]этан-1-оны

Схема 1.





Общий вид молекулы 2*H*-1,4-бензотиазин-2,3(4*H*)-диона **2** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30% вероятности.

3a, b, (схема 1) идентифицированные путем сравнения с заведомо известными образцами, полученными встречным синтезом из диароилацетиленов и *o*-фенилендиамина по известному методу [4].

Согласно данным РСА (рис. 1), соединение **2** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Конформация тиазинового цикла может быть описана как планарная с небольшим вкладом конформации *полукресло*. Атомы N¹, C³, C⁴, S¹ лежат в одной плоскости, атомы карбонильных групп отклоняются в разные стороны от нее на 0.07, 0.16, -0.03 и -0.11 Å (C¹, O¹, C² и O² соответственно). В кристалле молекулы связаны в centrosymmetric димеры за счет МВС N¹–H¹…O² [1–x, 1–y, –z].

На первой стадии взаимодействия происходит, по-видимому, атака аминогруппой реагента карбонильной группы в положении 2 фурандионного цикла соединений **1a, b**, раскрытие этого цикла по связи O¹–C² и дальнейшая атака меркаптогруппой реагента карбонильной группы в положении 3, как описано выше [1]. Однако на второй стадии вместо отщепления молекулы воды происходит расщепление связи C–C в промежуточных соединениях **4a, b** с образованием соединений **2** и **3a, b**.

2*H*-1,4-Бензотиазин-2,3(4*H*)-дион (2) и (2*Z*)-1-фенил-2-(3-фенилхиноксалин-2(1*H*)-илиден)-этан-1-он (3a). К раствору 1.13 г (3 ммоль) фурандиона **1a** в 15 мл безводного хлороформа при 20°C приливали раствор 0.37 г (3 ммоль) *o*-аминотиофенола в 5 мл безводного хлороформа. Об окончании реакции судили по исчезновению окраски исходных фурандионов (через 5–10 мин),

однако осадок выпадал через несколько часов. Спустя 12 ч осадок соединения **2** отфильтровывали. Выход 0.49 г (92%), т.пл. 249–251°C (EtOAc); 180°C (MeOH) [5]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3191 (NH), 1682, 1657 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 7.19 д.д.д (1H, J_1 1.4, J_2 7.2, J_3 8.0 Гц), 7.29 д.д.д (1H, J_1 0.5, J_2 1.4, J_3 8.2 Гц), 7.37 д.д.д (1H, J_1 1.4, J_2 7.2, J_3 8.2 Гц), 7.44 д.д.т (1H, J_1 0.5, J_2 1.4, J_3 8.0 Гц), 12.02 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 116.0, 117.6, 123.2, 125.6, 127.7, 133.1, 151.2 (C³=O), 179.9 (C²=O). Найдено, %: C 53.57; H 2.89; N 7.87; O 17.81; S 17.96. C₈H₅NO₂S. Вычислено, %: C 53.62; H 2.81; N 7.82; O 17.86; S 17.89.

Маточный раствор упаривали досуха, остаток перекристаллизовывали из этанола, выход соединения **3a** 0.89 г (92%), т.пл. 156–158°C (EtOH) [4]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3057 ш (NH в ВВС), 1582 ш (C=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6.28 с (1H, =CH), 7.19–7.89 м (14H, 2Ph + C₆H₄), 15.58 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 90.5 (=CH), 120.2–137.3, 147.1, 156.1, 179.0 (C=O). Найдено, %: C 81.46; H 4.97; N 8.64; O 4.93. C₂₂H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 81.51; H 4.94; N 8.61; O 4.94.

Рентгеноструктурный анализ соединения **2** выполнен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [6]. Сингония кристалла моноклинная, пространственная группа *P*2₁/*c*, *a* 7.568(3), *b* 12.880(5), *c* 8.287(3) Å, β 110.04(4)°, *V* 758.8(5) Å³, *Z* 4. Структура расшифрована прямым методом с помощью программы Superflip [7] и уточнена полноматричным МНК по *F*² в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программ SHELXL [8] и OLEX2 [9]. Атом водорода группы NH уточнен независимо в изотропном приближении. При уточнении остальных водородных атомов использована модель *наездника*. Окончательные параметры уточнения: *R*₁ 0.0576, *wR*₂ 0.1333 [для 1180 отражений с *I* > 2 σ (*I*)], *R*₁ 0.0917, *wR*₂ 0.1663 (для всех 1767 независимых отражений), *S* 1.056. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1827889 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

2*H*-1,4-Бензотиазин-2,3(4*H*)-дион (2) и (2*Z*)-1-(4-метилфенил)-2-[3-(4-метилфенил)хиноксалин-2(1*H*)-илиден]этан-1-он (3b) получали аналогично. Выход соединения **2** 0.45 г (83%), т.пл. 249–251°C (EtOAc). Выход соединения **3b** 0.82 г (78%), т.пл. 163–165°C (EtOH) [4]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3040 ш (NH в ВВС), 1584 ш (C=O в ВВС). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.32 с (3H, Me), 2.42 с (3H, Me), 6.35 с (1H, =CH), 7.13–8.08 м (12H, 2C₆H₄ + 4H), 15.74 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.0 (CH₃), 90.5(=CH), 118.8–147.0, 156.4, 181.3(C=O). Найдено, %: C 81.79; H 5.72; N 7.95; O 4.54. C₂₄H₂₀N₂O. Вычислено, %: C 81.74; H 5.76; N 7.99; O 4.52.

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Bruker Avance III HD 400 [рабочая частота 400 (¹H) и 100 (¹³C) МГц] в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Полноту протекания реакций определяли методом ультра-ВЭЖХ-МС, колонка Acquity UPLC BEH C18 1.7 мкм, подвижные фазы – ацетонитрил–вода, скорость потока 0.6 мл/мин, детектор ESI MS Xevo TQD. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом ТСХ на пластинках Merck Silica gel 60 F₂₅₄, элюенты – бензол–этилацетат, 5:1, проявляли парами иода.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проекты 4.6774.2017/8.9, 4.5894.2017/7.8) и Правительства Пермского края.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрейчиков Ю.С., Тендрякова С.П., Налимова Ю.А., Воронова Л.А. *ХГС*. **1977**, *6*, 755. [Andreichikov Yu.S., Tendryakova S.P., Nalimova Yu.A., Voronova L.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1977**, *13*, 611.] doi 10.1007/BF00480663
2. Масливец А.Н., Лисовенко Н.Ю., Головнина О.В., Востров Е.С., Тарасова О.П. *ХГС*. **2000**, *36*, 556. [Maslivets A.N., Lisovenko N.Yu., Golovnnina O.V., Vostrov E.S., Tarasova O.P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, *36*, 483.] doi 10.1007/BF02269553
3. Масливец А.Н., Лисовенко Н.Ю., Красных О.П., Тарасова О.П., Алиев З.Г., Атовмян Л.О. *Изв. АН, Сер. Хим.* **2002**, *51*, 785. [Maslivets A.N., Lisovenko N.Yu., Krasnykh O.P., Tarasova O.P., Aliev Z.G., Atovmyan L.O. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 850.] doi 10.1023/A:1016097120253
4. Бабенышева А.В., Лисовская Н.А., Белевич И.О., Лисовенко Н.Ю. *Хим.-фарм. ж.* **2006**, *40*, 31. [Babenysheva A.V., Lisovskaya N.A., Belevich I.O., Lisovenko N.Yu. *Pharm. Chem. J.* **2006**, *40*, 611.] doi 10.1007/s11094-006-0204-6
5. Shahwar D., Sana U., Ahmad N. *Turk. J. Chem.* **2013**, *37*, 262. doi 10.3906/kim-1207-67
6. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
7. Palatinus L., Chapuis G. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786. doi 10.1107/S0021889807029238
8. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3. doi 10.1107/S2053229614024218
9. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Splitting of the Furandione Cycle with *O*-Aminothiophenol: Synthesis of 2*H*-1,4-Benzothiazine-2,3(4*H*)-dione

N. A. Tretyakov, M. V. Dmitriev, A. B. Shein, and A. N. Maslivets*

Perm State National Research University, ul. Bukireva 15, Perm, 614990 Russia

**e-mail: koh2@psu.ru*

Received March 28, 2018; revised March 04, 2019; accepted March 15, 2019

5-Aryl-4-(3-arylquinoxalin-2-yl)furan-2,3-diones react with *o*-aminothiophenol to form 2*H*-1,4-benzothiazin-2,3-(4*H*)-dione and (2*Z*)-1-aryl-2-[3-arylquinoxalin-2(1*H*)-ylidene]ethan-1-ones.

Keywords: 5-arylfuran-2,3-dione, 5-aryl-4-(3-arylquinoxalin-2-yl)furan-2,3-dione, *o*-aminothiophenol, 1,4-benzothiazin-2,3-dione, X-ray