

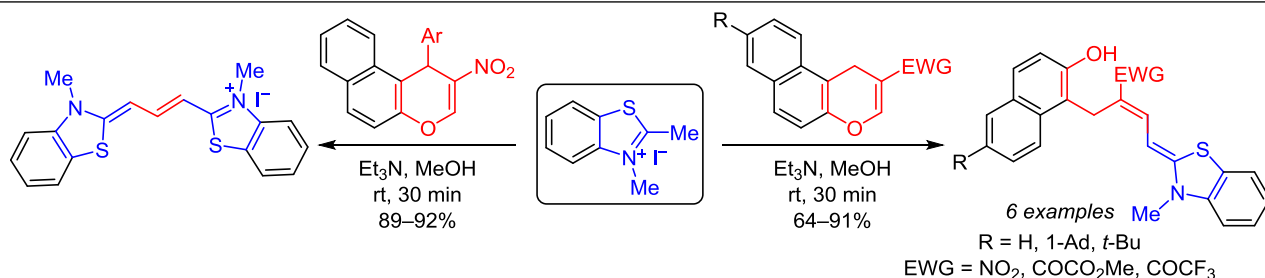
Реакции электронно-дефицитных 1*H*-бензо[*f*]хромонов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия

Кирилл С. Корженко¹, Виталий А. Осянин^{1*}, Дмитрий В. Осипов^{1*}, Дарья А. Ращепкина¹, Олег П. Демидов², Юрий Н. Климовичкин¹

¹ Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия
e-mail: VOsyenin@mail.ru, osipovdv25@mail.ru

² Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009, Россия

Поступило 21.07.2022
Принято после доработки 11.10.2022



При действии на 1*H*-бензо[*f*]хромоны, содержащие в β-положении к атому кислорода акцепторный заместитель, иодида 2,3-диметилбензотиазол-3-ия в присутствии триэтиламина происходит раскрытие пиранового цикла и образование [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов. В случае 1-арил-2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромонов был выделен иодид 3-метил-2-[(1*E*,3*Z*)-3-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)проп-1-ен-1-ил]бензотиазол-3-ия. Полученные соединения, содержащие хромоформный мероцианиновый фрагмент, представляют интерес в качестве красителей и флуоресцентных меток.

Ключевые слова: иодид 2,3-диметилбензотиазол-3-ия, электронно-дефицитные 1*H*-бензо[*f*]хромоны, пуш-пульные 1,3-диены, реакция Михаэля, тиацианиновые красители.

В настоящее время химические превращения электронно-дефицитных 4*H*-хромонов и их бензаналогов вызывают все больший интерес, так как на их основе возможно получение различных высокофункционализированных гетероциклических систем.¹ Одним из наиболее удобных способов трансформации хромонового цикла является реакция Михаэля, на основе которой могут быть получены как различные енаминокетоны,² так и конденсированные гетероциклы.³ В данной работе в качестве донора Михаэля выбран иодид 2,3-диметилбензотиазол-3-ия, поскольку продукты конденсации на его основе часто содержат хромоформный тиацианиновый фрагмент, что позволяет использовать подобные соединения как красители,⁴ рН-сенсоры,⁵ флуоресцентные метки и зонды.⁶

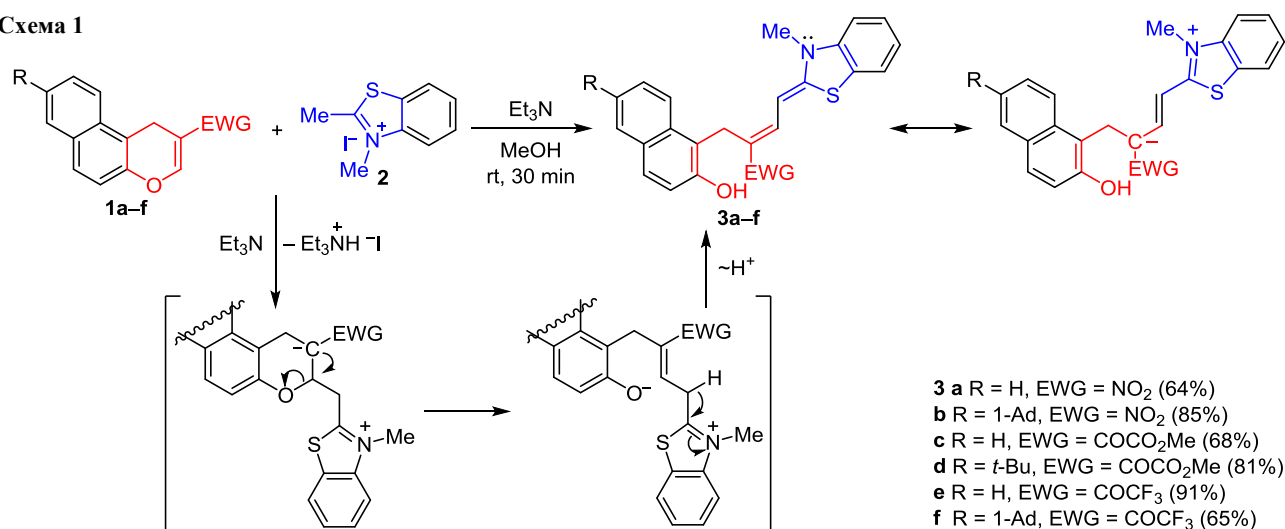
Мы обнаружили, что взаимодействие электронно-дефицитных 1*H*-бензо[*f*]хромонов **1a–f** с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия (**2**) при комнатной температуре в MeOH в присутствии Et₃N приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метил-

бензотиазол-2(3*H*)-илиден)бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов **3a–f** с выходами 64–91% (схема 1). Реакция протекает менее чем за 30 мин, а образующиеся продукты выпадают в осадок и имеют глубокое окрашивание в связи с наличием в их структуре цианинового фрагмента. В реакцию с успехом были введены нитрохромоны **1a,b**, метоксалильные производные **1c,d** и трифторацетильные производные **1e,f**. Однако в случае альдегидов (EWG = CHO) наблюдалось образование сложной смеси продуктов, что, по-видимому, обусловлено конкурирующим протеканием как 1,2-, так и 1,4-присоединения.

Механизм реакции включает депротонирование иодида 2,3-диметилбензотиазол-3-ия (**2**) под действием Et₃N с последующей карбо-реакцией Михаэля. Дальнейшее раскрытие дигидропиранового цикла и миграция протона приводят к конечным продуктам **3a–f**.

Согласно данным РСА соединения **3a**, конфигурация кратных связей соответствует (2*E*,4*Z*)-изомеру (рис. 1). Кроме того, в структуре соединения **3a** в восьми-

Схема 1



членном псевдоцикле присутствует внутримолекулярная водородная связь между атомом кислорода нитрогруппы и атомом водорода гидроксильной группы, длина которой составляет 1.907 Å.

Наиболее характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **3a–f** представлены на рис. 2. В спектрах ЯМР ¹H сигналы протонов метильной группы, связанной с атомом азота, и метиленового фрагмента наблюдаются в областях 3.26–3.39 и 4.03–4.45 м. д. соответственно. Олефиновые протоны в β- и γ-положениях к электроноакцепторной группе резонируют при 6.98–8.02 и 5.85–6.24 м. д. и проявляются в виде дублетов с КССВ ³J = 12.6–13.5 Гц, что свидетельствует об их *транс*-расположении относительно друг друга. Протон гидроксильной группы резонирует при 9.93–10.14 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C метиленовые и метильные атомы углерода проявляются при 19.7–22.9 и 32.6–32.9 м. д. соответственно. Обращает на себя внимание сильное различие в химических сдвигах метиновых атомов углерода в β- и γ-положениях к электроноакцепторной группе, которые проявляются соответственно при 136.0–147.6 и 89.7–92.4 м. д. В случае соединений **3c–f** в спектрах ЯМР наблюдаются сигналы только одного изомера, однако в спектрах

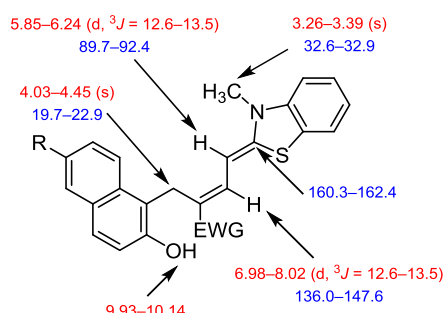


Рисунок 2. Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР ¹H (красный цвет) и ¹³C (синий цвет) соединений **3a–f** (δ в м. д., J в Гц).

растворов продуктов **3a,b** в ДМСО-*d*₆ присутствуют сигналы и второго геометрического изомера. Соотношение основного продукта к минорному составляет 6.3:1 и 8.3:1 для соединений **3a** и **3b** соответственно. По-видимому, пуш-пульный характер 3-нитроаллилиден-2,3-дигидробензотиазолиевой системы снижает энергетический барьер *E/Z*-изомеризации в растворе.

Следует отметить, что при попытке ввести в реакцию с нитрохроменом **1a** вместо бензотиазолиевой соли **2** сам 2-метилбензотиазол реакция ни в MeOH при комнатной температуре, ни в MeCN при кипячении не протекала. В случае использования в реакции с нитрохроменом **1a** в качестве С-нуклеофила иодида 1,2,3-триметил-1*H*-бензимидазолия (**4**) в MeOH в присутствии Et₃N при комнатной температуре вместо ожидаемого продукта 1,4-присоединения азола единственным идентифицированным веществом, которое удалось выделить, оказался продукт сопряженного присоединения метанола – *цис*-3-метокси-2-нитро-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*l*]хромен (**5**) (схема 2). В случае же прове-

Схема 2

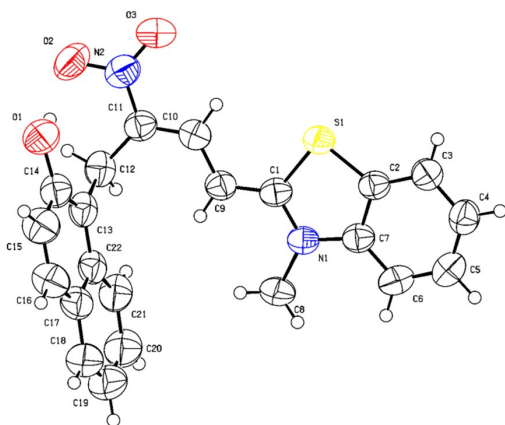
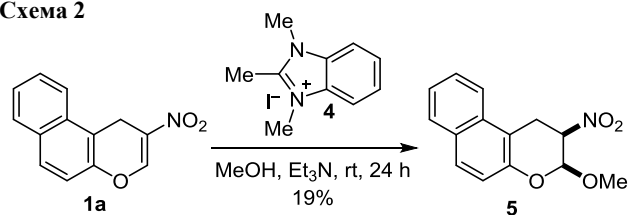
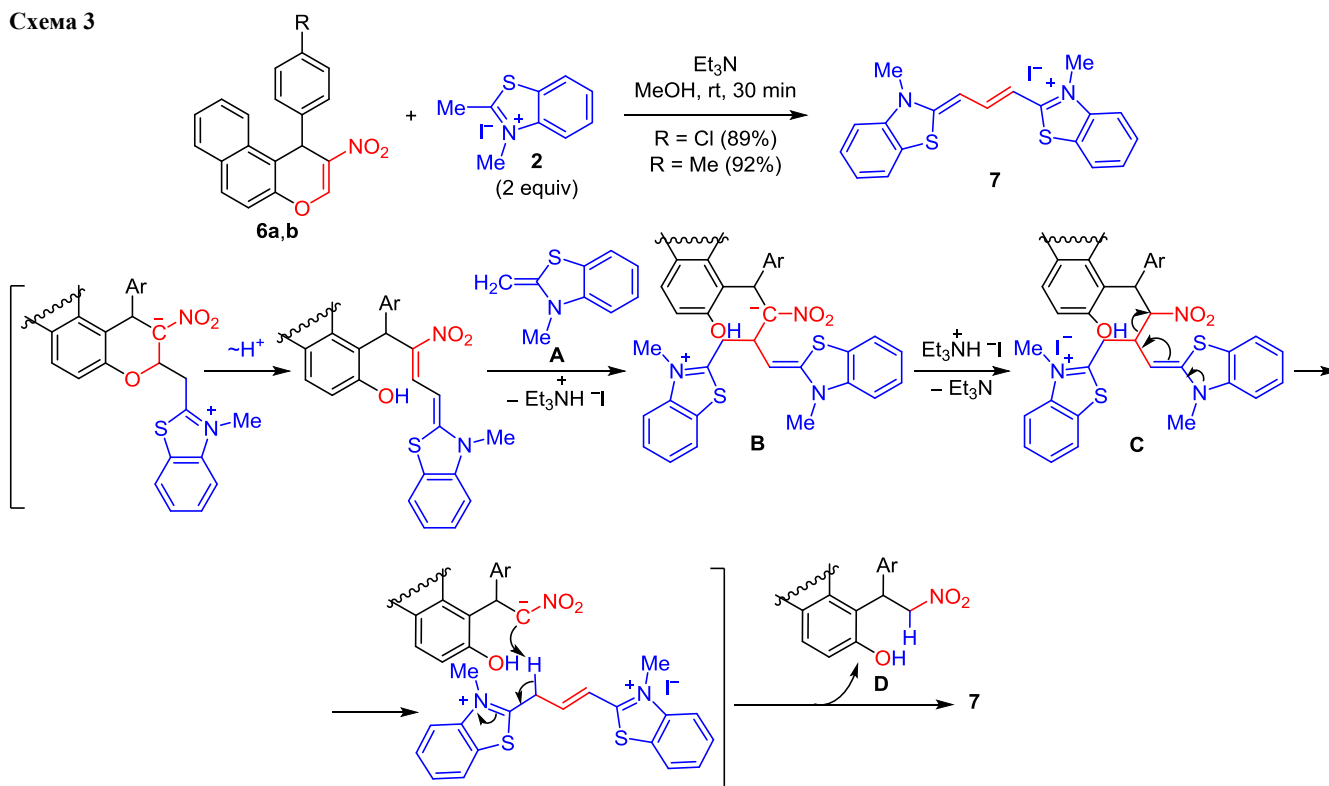


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Схема 3



дения данной реакции при кипячении в MeCN происходило осмоление реакционной смеси.

Далее нами были предприняты попытки введения в реакцию с солью **2** нитрохромонов **6a,b**, содержащих арильный заместитель в положении 1. Однако, к нашему удивлению, вместо образования продуктов, аналогичных по строению соединениям **3a–f**, выделенным оказался описанный в литературе иодид 3-метил-2-[(1*E*,3*Z*)-3-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)проп-1-ен-1-ил]бензотиазол-3-ия (**7**)⁷ как при использовании 1, так и 2 экв. соли **2** (схема 3). По-видимому, данная реакция не останавливается на стадии присоединения одной молекулы 3-метил-2-метилен-2,3-дигидробензотиазола **A**, образующегося при депротонировании соли **2**, и после раскрытия дигидропиранового цикла происходит повторная карбо-реакция Михаэля. Протонирование интермедиата **B** и последующая ретро-нитро-реакция Манниха с участием винилогов соответствующих оснований **C** приводят к элиминированию 2-(2-нитроэтил)нафтолов **D** и образованию продукта **7** с выходом 89–92%. Интересно отметить, что в случае введения в реакцию с 1-незамещенным нитробензохромоном **1a** 2 экв. соли **2** выделенным соединением оказывается продукт моноприсоединения **3a**. По-видимому, это обусловлено плохой растворимостью соединения **3a**, из-за чего оно быстро выпадает в осадок и выводится из сферы реакции. Образование продукта **7** не наблюдается даже при проведении реакции в течение 24 ч. Обнаруженное превращение является первым примером, в котором нитрохромоны выступают в роли одноуглеродного синтона. Хотя данная трансформация не соответствует принципу атомной экономии, она представляет интерес для дальнейшего выявления синте-

тического потенциала β-нитрозамещенных 4*H*-хромонов и ее необходимо учитывать как потенциально возможный побочный процесс.

Таким образом, 1*H*-бензо[*f*]хромоны, содержащие электроноакцепторные группы в β-положении к атому кислорода пиранового цикла, в реакции с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия выступают в качестве акцепторов Михаэля, что приводит к раскрытию пиранового цикла и образованию [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов. Впервые продемонстрирована способность нитробензохромонов выступать в роли одноуглеродных синтонов в условиях реакции Михаэля.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F (400, 100 и 376 МГц соответственно), а также DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в DMSO-*d*₆ или CDCl₃ (соединение **5**), внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителей (DMSO-*d*₆: 2.50 м. д. для ядер ¹H, 39.5 м. д. для ядер ¹³C; CDCl₃: 7.26 м. д. для ядер ¹H, 77.2 м. д. для ядер ¹³C) и CFCl₃ (0.0 м. д. для ядер ¹⁹F). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100.

Исходные хромоны **1a–f** получены по описанному ранее методу.^{3b,8}

Получение [(2*E*,4*Z*)-4-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)бут-2-ен-1-ил]нафталин-2-олов **3a–f** (общая методика). К раствору 1 ммоль бензохромена **1a–f** и 275 мг (1 ммоль) иодида **2** в 8 мл MeOH добавляют 0.17 мл (1.2 ммоль) Et₃N, смесь перемешивают при комнатной

температуре в течение 30 мин, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяным MeOH и очищают перекристаллизацией из смеси ДМФА–MeOH, 1:4.

1-[(2E,4Z)-4-(3-Метилбензотиазол-2(3H)-илиден)-2-нитробут-2-ен-1-ил]нафталин-2-ол (3a). Выход 250 мг (64%), темно-фиолетовые кристаллы, т. пл. 195–198°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.31 (3H, с, CH_3); 4.45 (2H, с, CH_2); 5.87 (1H, д, $J = 13.5$, $\text{CH}=\text{CSN}$); 7.12–7.41 (6H, м, H Ar); 7.63–7.82 (4H, м, H Ar); 8.02 (1H, д, $J = 13.5$, $\text{CH}=\text{CNO}_2$); 10.07 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22.9 (CH_2); 32.7 (CH_3); 89.7 ($\text{CH}=\text{CSN}$); 112.4 (CH); 116.5; 118.3 (CH); 123.0 (2CH); 123.6 (CH); 124.1 (CH); 124.3; 126.9 (CH); 127.8 (CH); 128.7 (CH); 128.9; 129.0 (CH); 134.0; 135.8; 136.7 ($\text{CH}=\text{CNO}_2$); 142.5; 153.0 (C–OH); 161.9 (CNS). Найдено, %: C 67.61; H 4.61; N 7.09; S 8.12. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 67.68; H 4.65; N 7.17; S 8.21.

6-(Адамантан-1-ил)-1-[(2E,4Z)-4-(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)-2-нитробут-2-ен-1-ил]нафталин-2-ол (3b). Выход 445 мг (85%), темно-фиолетовые кристаллы, т. пл. 216–219°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.67 (6H, уш. с, CH_2 Ad); 1.84 (6H, уш. с, CH_2 Ad); 1.99 (3H, уш. с, CH Ad); 3.26 (3H, с, CH_3); 4.42 (2H, с, CH_2); 5.85 (1H, д, $J = 13.5$, $\text{CH}=\text{CSN}$); 7.08–7.12 (1H, м, H Ar); 7.15 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.29–7.32 (2H, м, H Ar); 7.42 (1H, д, д, $J = 8.3$, $J = 1.6$, H Ar); 7.54 (1H, д, $J = 1.6$, H Ar); 7.60 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.61 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.74 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.99 (1H, д, $J = 13.5$, $\text{CH}=\text{CNO}_2$); 9.93 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22.9 (CH_2); 28.9 (3CH Ad); 32.6 (CH_3); 36.0 (C Ad); 36.8 (3 CH_2 Ad); 43.0 (3 CH_2 Ad); 89.7 ($\text{CH}=\text{CSN}$); 112.3 (CH); 116.2; 118.0 (CH); 122.9 (CH); 123.4 (CH); 123.7 (CH); 124.0 (CH); 124.2; 124.9 (CH); 127.7 (CH); 128.7 (CH); 128.8; 132.2; 136.0 ($\text{CH}=\text{CNO}_2$); 136.6; 142.4; 145.3; 152.5 (C–OH); 161.7 (CNS). Найдено, %: C 73.17; H 6.11; N 5.24; S 6.01. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 73.25; H 6.15; N 5.34; S 6.11.

Метил-(3E,5Z)-3-[(2-гидрокси-нафталин-1-ил)метил]-5-(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)-2-оксопент-3-еноат (3c). Выход 295 мг (68%), красные кристаллы, т. пл. 211–214°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.32 (3H, с, NCH_3); 3.81 (3H, с, OCH_3); 4.07 (2H, с, CH_2); 6.15 (1H, д, $J = 12.5$, $\text{CH}=\text{CSN}$); 6.98 (1H, д, $J = 12.5$, $\text{CH}=\text{CCO}$); 7.03–7.08 (1H, м, H Ar); 7.17–7.32 (5H, м, H Ar); 7.58 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.60 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.69 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.81 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar); 10.10 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.7 (CH_2); 32.6 (NCH_3); 52.4 (OCH_3); 91.4 ($\text{CH}=\text{CSN}$); 112.0 (CH); 118.2 (CH, C); 122.3; 122.8 (CH); 122.9 (CH); 123.6 (CH); 123.9; 124.2 (CH); 126.4 (CH); 127.6 (CH); 128.2 (CH); 128.8 (CH); 129.0; 134.1; 142.5; 147.6 ($\text{CH}=\text{COCO}_2\text{Me}$); 152.6 (C–OH); 160.3 (CNS); 168.0 (CO_2Me); 184.6 (C=O). Найдено, %: C 69.49; H 4.86; N 3.16; S 7.31. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 69.59; H 4.91; N 3.25; S 7.43.

Метил-(3E,5Z)-3-[(6-(трет-бутил)-2-гидрокси-нафталин-1-ил)метил]-5-(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)-2-оксопент-3-еноат (3d). Выход 400 мг (81%), оранжевые кристаллы, т. пл. 282–285°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.28 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$);

3.36 (3H, с, NCH_3); 3.80 (3H, с, OCH_3); 4.03 (2H, с, CH_2); 6.18 (1H, д, $J = 12.5$, $\text{CH}=\text{CSN}$); 6.99 (1H, д, $J = 12.5$, $\text{CH}=\text{CCO}$); 7.08–7.12 (1H, м, H Ar); 7.16 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.29–7.37 (2H, м, H Ar); 7.40 (1H, д, д, $J = 8.9$, $J = 1.8$, H Ar); 7.57 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.59 (1H, д, $J = 1.8$, H Ar); 7.63 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.73 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 9.97 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.7 (CH_2); 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32.6 (NCH_3); 34.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 52.4 (OCH_3); 91.4 ($\text{CH}=\text{CSN}$); 112.0 (CH); 117.8; 118.0 (CH); 122.4; 122.8 (CH); 123.7 (2CH); 123.9; 124.0 (CH); 125.2 (CH); 127.6 (CH); 128.2 (CH); 128.8; 132.2; 142.5; 145.0 (CH); 147.6 ($\text{CH}=\text{CCO}$); 152.2 (C–OH); 160.3 (CNS); 168.0 (CO_2Me); 184.6 (C=O). Найдено, %: C 71.33; H 5.95; N 2.80; S 6.46. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 71.43; H 5.99; N 2.87; S 6.57.

(3E,5Z)-3-[(2-Гидрокси-нафталин-1-ил)метил]-5-(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-он (3e). Выход 400 мг (91%), темно-красные кристаллы, т. пл. 217–220°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.39 (3H, с, CH_3); 4.14 (2H, с, CH_2); 6.24 (1H, д, $J = 12.8$, $\text{CH}=\text{CSN}$); 7.09–7.42 (7H, м, H Ar, $\text{CH}=\text{CCO}$); 7.61 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.66 (1H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.69–7.73 (2H, м, H Ar); 10.14 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 21.1 (CH_2); 32.9 (CH_3); 92.4 ($\text{CH}=\text{CSN}$); 112.6 (CH); 118.2 (2CH); 119.2; 120.0 (к, $^1J_{\text{CF}} = 290.4$, CF_3); 122.9 (CH); 123.0 (CH); 123.9 (CH); 124.0 (CH, C); 126.4 (CH); 127.8 (CH); 128.3 (CH); 128.9 (CH); 129.0; 134.0; 142.4; 145.9 ($\text{CH}=\text{CCO}$); 152.6 (C–OH); 162.4 (CNS); 174.8 (к, $^2J_{\text{CF}} = 28.8$, C=O). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –64.1 (с, CF_3). Найдено, %: C 65.37; H 4.07; N 3.09; S 7.14. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 65.30; H 4.11; N 3.17; S 7.25.

(3E,5Z)-3-[(6-Адамантан-1-ил)-2-гидрокси-нафталин-1-ил)метил]-5-(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-он (3f). Выход 375 мг (65%), оранжевые кристаллы, т. пл. 227–230°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.69 (6H, уш. с, CH_2 Ad); 1.86 (6H, уш. с, CH_2 Ad); 2.01 (3H, уш. с, CH Ad); 3.37 (3H, с, CH_3); 4.11 (2H, с, CH_2); 6.22 (1H, д, $J = 12.6$, $\text{CH}=\text{CSN}$); 7.11–7.16 (2H, м, H Ar); 7.31–7.35 (1H, м, H Ar); 7.38–7.41 (3H, м, H Ar, $\text{CH}=\text{CCO}$); 7.53 (1H, д, $J = 1.6$, H Ar); 7.57 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.65 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.67 (1H, д, $J = 7.3$, H Ar); 9.99 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 21.2 (CH_2); 28.9 (3CH Ad); 32.8 (CH_3); 36.0 (C Ad); 36.8 (3 CH_2 Ad); 43.0 (3 CH_2 Ad); 92.4 ($\text{CH}=\text{CSN}$); 112.6 (CH); 117.9 (2CH); 119.3; 119.7 (к, $^1J_{\text{CF}} = 290.4$, CF_3); 123.0 (CH); 123.7 (2CH); 124.1 (CH, C); 124.5 (CH); 127.8 (CH); 128.4 (CH); 128.9; 132.2; 142.4; 145.3; 145.8 ($\text{CH}=\text{CCO}$); 152.1 (C–OH); 162.3 (CNS); 174.8 (к, $^2J_{\text{CF}} = 29.7$, C=O). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –64.0 (с, CF_3). Найдено, %: C 70.86; H 5.65; N 2.29; S 5.48. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 70.94; H 5.60; N 2.43; S 5.57.

цис-3-Метокси-2-нитро-2,3-дигидро-1H-бензо[*f*]хромен (5). К раствору 227 мг (1 ммоль) бензохромена **1a** и 290 мг (1 ммоль) иодида **4** в 8 мл MeOH добавляют 0.17 мл (1.2 ммоль) Et_3N , смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч, растворитель отгоняют при пониженном давлении и остаток очищают колоночной

хроматографией на силикагеле (элюент CHCl_3) с последующей перекристаллизацией из EtOH . Выход 50 мг (19%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 137–139°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.49 (3H, с, OCH_3); 3.61 (1H, д, д, $J = 16.0, J = 6.7$, 1- CH_2); 3.73 (1H, д, д, $J = 16.0, J = 12.0$, 1- CH_2); 4.85 (1H, д, д, д, $J = 12.0, J = 6.7, J = 2.8$, 2- CH); 5.77 (1H, д, $J = 2.8$, 3- CH); 7.13 (1H, д, $J = 8.9$, H-5); 7.40–7.45 (1H, м, H Ar); 7.54–7.58 (1H, м, H Ar); 7.72 (1H, д, $J = 8.9$, H Ar); 7.80 (1H, д, $J = 8.0$, H Ar); 7.89 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.1 (CH_2); 56.4 (CH_3O); 79.4 (2- CH); 95.6 (3- CH); 110.7; 118.3 (CH); 121.9 (CH); 124.4 (CH); 127.2 (CH); 128.7 (CH); 129.1 (CH); 129.8; 132.2; 147.2 (C-4a). Найдено, %: C 64.82; H 4.97; N 5.30. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 64.86; H 5.05; N 5.40.

Иодид 3-метил-2-[(1E,3Z)-3-(3-метилбензотиазол-2(3H)-илиден)проп-1-ен-1-ил]бензотиазол-3-ия (7). К суспензии 335 мг (1 ммоль) 2-нитро-1-(*n*-хлор)-1*H*-бензо[*f*]хромена (**6a**) или 315 мг (1 ммоль) 2-нитро-1-(*n*-толил)-1*H*-бензо[*f*]хромена (**6b**) и 550 мг (2 ммоль) иодида **2** в 12 мл MeOH добавляют 0.17 мл (1.2 ммоль) Et_3N , смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяным MeOH и очищают перекристаллизацией из смеси ДМФА– MeOH , 1:8. Выход 413 мг (89%, из соединения **6a**), 427 мг (92%, из соединения **6b**), темно-красные кристаллы, т. пл. 271–274°C (с разл.) (т. пл. 273–275°C⁷). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.75 (6H, с, 2 CH_3); 6.48 (2H, д, $J = 12.6$, $\text{CH}=\text{CSN}$); 7.29–7.32 (2H, м, H-5); 7.46–7.49 (2H, м, H-6); 7.61–7.67 (3H, м, $\text{CH}=\text{CHCSN}$, H-7); 7.91 (2H, д, $J = 7.8$, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 34.0 (2 CH_3); 99.4 (2 $\text{CH}=\text{CSN}$); 114.0 (2CH); 123.4 (2CH); 125.3 (2C–S); 125.6 (2CH); 128.5 (2CH); 142.3 (2C–N); 146.5 ($\text{CH}=\text{CHCSN}$); 165.3 (2CNS). Найдено, %: C 49.05; H 3.74; N 5.94; S 13.69. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{IN}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 49.14; H 3.69; N 6.03; S 13.81.

Рентгеноструктурный анализ соединения 3a проведен на дифрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Кристаллы, пригодные для PCA, выращены медленным испарением ацетона при комнатной температуре. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41.⁹ Структура расшифрована с помощью программы ShelXT,¹⁰ уточнена с помощью программы ShelXL,¹¹ молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 1.2.10.¹² Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2181380).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F всех синтезированных

соединений, а также основные кристаллографические данные и параметры уточнения PCA соединения **3a**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00253) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

Список литературы

- (a) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Targets Heterocycl. Syst.* **2018**, 22, 436. (b) Korotaev, V. Yu.; Kutyashev, I. B.; Barkov, A. Yu.; Sosnovskikh, V. Ya. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, 88, 27. (c) Osyanin, V. A.; Lukashenko, A. V.; Osipov, D. V. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, 90, 324.
- (a) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Melnikova, I. V.; Korzhenko, K. S.; Semenova, I. A.; Klimochkin, Yu. N. *Synthesis* **2020**, 3604. (b) Osyanin, V. A.; Korzhenko, K. S.; Raschepkina, D. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, 57, 1053. (c) Osipov, D. V.; Melnikova, I. V.; Korzhenko, K. S.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, 56, 990.
- (a) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 305. (b) Lukashenko, A. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 1517. (c) Popova, Y. V.; Sakhnenko, D. V.; Arbuzova, I. V.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 803. (d) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 588. (e) Osipov, D. V.; Osyanin, V. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 1121.
- (a) Yao, H.; Ashiba, K. *RSC Adv.* **2011**, 1, 834. (b) Levitz, A.; Ladani, S. T.; Hamelberg, D.; Henary, M. *Dyes Pigm.* **2014**, 105, 238.
- Coelho, F. L.; da Costa Duarte, R.; de Avila Braga, C.; Toldo, J. M.; Goncalves, P. F. B.; da Silveira Santos, F.; Rodembusch, F. S. *Dyes Pigm.* **2020**, 176, 108193.
- (a) Kang, Y.; Wei, C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, 267, 120518. (b) Kang, Y.; Wei, C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, 278, 121316. (c) Abeywickrama, C. S.; Bertman, K. A.; McDonald, L. J.; Alexander, N.; Dahal, D.; Baumann, H. J.; Salmon, C. R.; Wesdemiotis, C.; Konopka, M.; Tessier, C. A.; Pang, Y. *J. Mater. Chem. B* **2019**, 7, 7502. (d) Martins, T. D.; Pacheco, M. L.; Boto, R. E.; Almeida, P.; Farinha, J. P. S.; Reis, L. V. *Dyes Pigm.* **2017**, 147, 120.
- Katritzky, A. R.; Fan, W.-Q.; Li, Q.-L. *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, 25, 1311.
- Osyanin, V. A.; Lukashenko, A. V.; Osipov, D. V.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 1663.
- CrysAlisPro, version 1.171.38.41*; Rigaku Oxford Diffraction, 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 3.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.