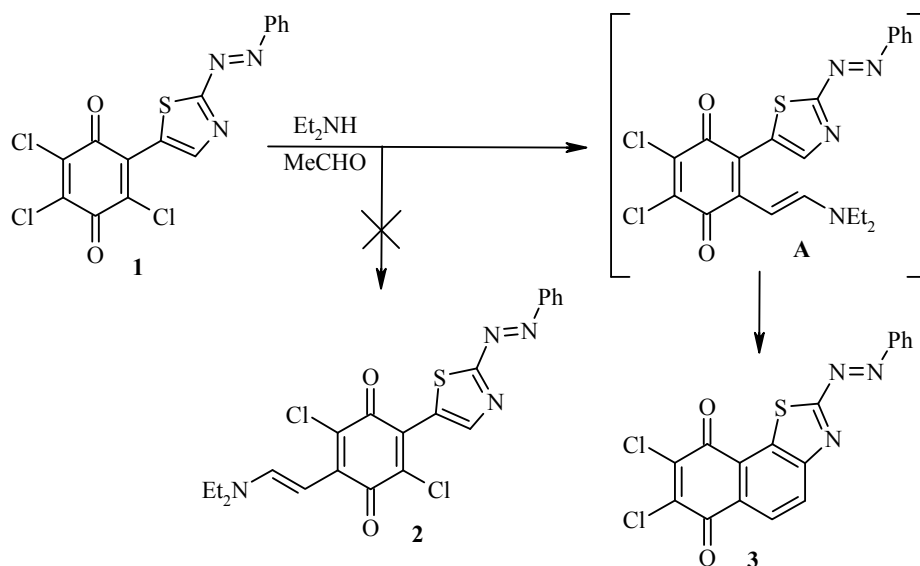


**НЕОЖИДАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
НАФТО[2,1-*d*]ТИАЗОЛ-6,9-ДИОНА ИЗ 2-[2-(*E*-ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ)-
ТИАЗОЛ-5-ИЛ]-3,5,6-ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОНА**

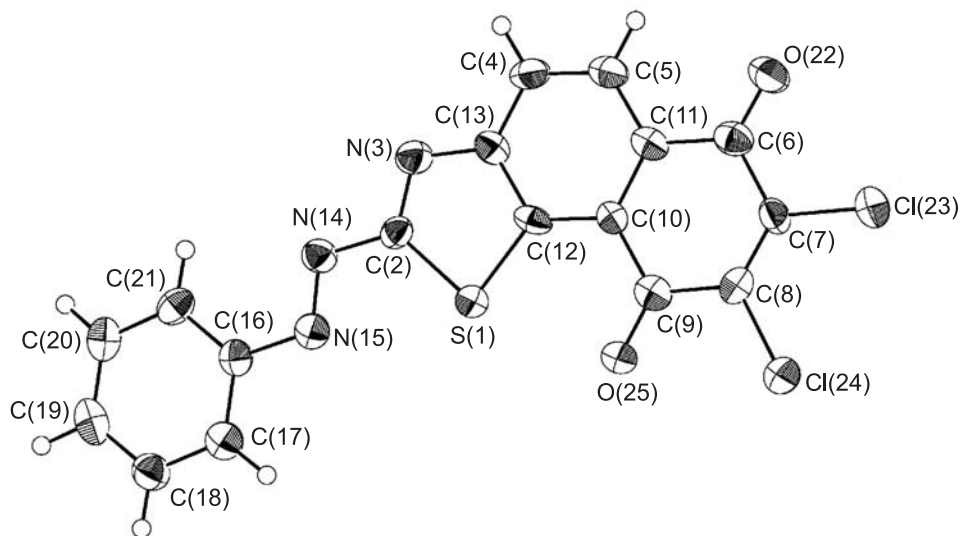
Ключевые слова: 1,4-бензохинон, винилхиноны, нафто[2,1-*d*]тиазол-6,9-дион, фенилдиазенилпроизводные.

Ранее было показано [1, 2], что в реакции 2-(2-*N,N*-диалкиламинотиазол-5-ил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонов и *C*-нуклеофила – *N*-винил-*N,N*-диэтиламина происходит замещение атома хлора в положении 5 бензохинона и образование соответствующего диэтиламинovinилпроизводного. В продолжение наших исследований в области синтеза гетероциклических хинонов [1, 2] была проведена реакция 2-[2-(*E*-фенилдиазенил)тиазол-5-ил]-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинона (**1**) [3] с *N*-винил-*N,N*-диэтиламином, образующимся *in situ* в результате взаимодействия диэтиламина и ацетальдегида. Однако вместо ожидаемого 5-диэтиламинovinилзамещённого бензохинона **2** был выделен продукт циклизации – 2-(*E*-фенилдиазенил)-7,8-дихлорнафто[2,1-*d*]-тиазол-6,9-дион (**3**).



По всей видимости, процесс протекает через стадию замещения атома хлора в положении 3 бензохинона с образованием промежуточной структуры **A**, затем следует формирование ароматической системы **3**. Ранее изученные соединения [1, 2], для которых наблюдалось замещение атома хлора в положении 5 бензохинона, имели в положении 2 тиазола электронодонорные диалкиламиногруппы. Можно предположить, что наличие электроноакцепторного фенилдиазенильного заместителя в положении 2 тиазола является основным фактором, способствующим протеканию реакции в направлении формирования соединения **3**. Строение нафтотиазола **3** подтверждено методом РСА (рисунок).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа атомы лежат в одной плоскости, и сопряжение охватывает всю молекулу соединения **3**. В кристаллической структуре обнаружена сильная галогеновая связь $O \cdots Cl - Csp^2$. Рас-



Молекулярная структура соединения **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

стояние $O(22)\cdots Cl(23)$ составляет $3.221(3)$ Å, угол $O(22)\cdots Cl(23)-C(7)$ равен $165.6(2)^\circ$. Посредством этой связи в кристалле образуются centrosymmetric молекулярные димеры. Следует отметить, что другой атом хлора молекулы – $Cl(24)$ – не принимает участия ни в каких сигма-дырочных взаимодействиях. Этим объясняется различие в длинах связей $C-Cl$ молекулы **3**: так, длина связи $C(7)-Cl(23)$ равна $1.706(3)$ Å, тогда как длина связи $C(8)-Cl(24)$ составляет $1.733(3)$ Å. Также в кристаллической структуре наблюдается межмолекулярное $\pi-\pi$ -взаимодействие; молекулы соединения **3** образуют стопки вдоль оси моноклинности. Расстояние между плоскостями соседних молекул в стопке равно 3.351 Å. Минимальный межмолекулярный атом-атомный контакт в стопке (между атомами $C(11)$ и $C(17)$) составляет $3.392(4)$ Å.

ИК спектр зарегистрирован на приборе Thermo Electron Nicolet 5700 в KBr. УФ спектр получен на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в MeCN. Спектр ЯМР 1H зарегистрирован на аппарате Bruker Avance 300 (300 МГц) в $CDCl_3$, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Элементный анализ выполнен на анализаторе Carlo Erba EA1108 Elemental Analyzer. Температура плавления определена на нагревательном приборе Kruss KSP II. Контроль за ходом реакции и чистотой соединения осуществлялся методом ТСХ на пластинах Merck F254, проявление в УФ свете.

2-(E-Фенилдиазенил)-7,8-дихлорнафто[2,1-d]тиазол-6,9-дион (3). К раствору 0.40 г (1 ммоль) соединения **1** в толуоле (30 мл) приливают 0.17 мл (3 ммоль) ацетальдегида, и при перемешивании прикапывают 0.21 мл (2 ммоль) Et_2NH . Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, затем растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток фракционируют на chromatographic колонке с силикагелем (элюент – толуол). Выход 0.14 г (37%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. $156-158$ °C (толуол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1503, 1567, 1591, 1663, 1676, 2926. УФ спектр, λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 335 (4.29), 412 (4.14). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.60–7.69 (3H, м, H Ph); 8.15–8.22 (2H, м, H Ph); 8.40 (1H, д, $J = 8.4$, H-5); 8.55 (1H, д, $J = 8.4$, H-4). Найдено, %: C 52.74; H 1.79; N 10.85. $C_{17}H_7Cl_2N_3O_2S$. Вычислено, %: C 52.59; H 1.82; N 10.82.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3. Монокристаллы соединения **3**, полученные кристаллизацией из толуола, имеют моноклинную сингонию;

параметры кристаллической решетки: a 14.694(2), b 6.992(1), c 16.664(2) Å; β 111.744(5)°; V 1590.3(4) Å³; Z 4; μ 0.56 mm⁻¹; пространственная группа $P2_1/a$. Рентгеноструктурный анализ выполнен на приборе Nonius КарраCCD при -100 °C с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0.71073$ Å). Из 3904 измеренных рефлексов до $2\theta_{\max} 55^\circ$ в расчётах использовано 1998 независимых рефлексов с $I > 3\sigma(I)$. Структура расшифрована прямым методом [4] и уточнена полноматричным МНК [5]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода уточнены по модели "наездник". Окончательный фактор расходимости равен 0.053. Полная информация о кристаллической структуре депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 899510).

Работа выполнена при финансовой поддержке Латвийского совета по науке (грант 09/1617).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Г. Батенко, Р. Валтерс, Г. Карливанс, *XTC*, 835 (2000). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **36**, 733 (2000).]
2. N. G. Batenko, G. A. Karlivans, R. E. Valters, *Heterocycles*, **65**, 1569 (2005).
3. Н. Батенко, С. Беляков, Р. Валтерс, *XTC*, 766 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 606 (2009).]
4. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 435 (1994).
5. S. Mackay, W. Dong, C. Edwards, A. Henderson, C. J. Gilmore, N. Stewart, K. Shankland, A. Donald, *maXus, Integrated Crystallography Software*, Bruker-Nonius and University of Glasgow, 2003.

Н. Батенко*, **С. Беляков^a**, **Р. Валтерс**

*Рижский технический университет,
ул. Азенес, 14/24, Рига LV-1048, Латвия
e-mail: nelli.batenko@rtu.lv*

Поступило 7.09.2012

^a *Латвийский институт органического синтеза,
ул. Айзкрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия
e-mail: serg@osi.lv*