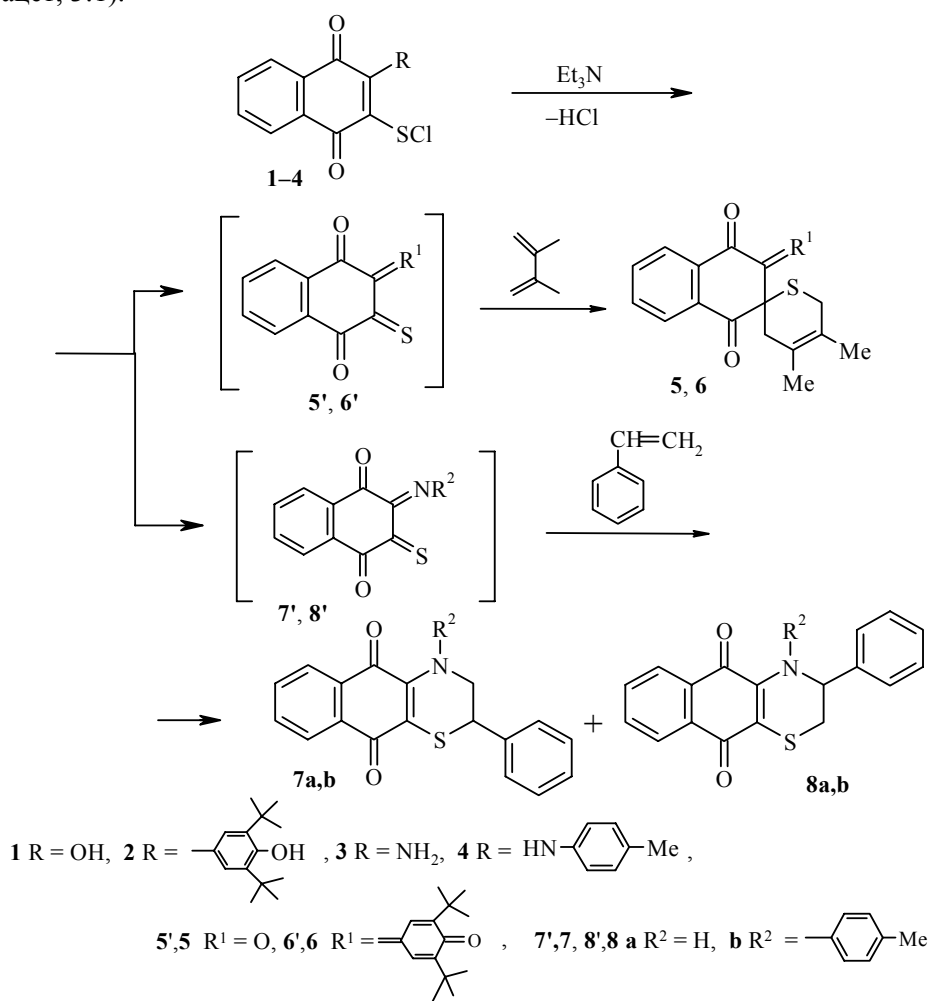


S- И N,S-СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ ЗАМЕЩЕННОГО 1,4-НАФТОХИНОНА

Ключевые слова: 1,4-нафтохинон, сульфенилхлориды, тиазины, тиокетоны, тиопираны.

Впервые был проведен синтез тиопирановых и тиазиновых производных 1,4-нафтохинона реакцией 3-гидрокси- (**1**), 3-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)- (**2**), 3-амино- (**3**), 3-[(4-метилфенил)амино]-2-хлорсульфенил-1,4-нафтохинонов (**4**) [1,2] в присутствии эквимольных количеств триэтиламина с диметилбутадиеном и стиролом в хлороформе при температуре $-5 \div -10$ °C на протяжении 5 ч. В процессе реакции образуются промежуточные неустойчивые тиокетоны **5'**, **6'** или иминотиокетоны **7'**, **8'**, которые *in situ* при взаимодействии с диметилбутадиеном и стиролом образуют аддукты **5**, **6** и **7**, **8** соответственно. При упаривании хлороформа были выделены соединения **5**, **6** в виде игольчатых кристаллов, которые очищали кристаллизацией из гексана, а изомерные соединения **7a,b** и **8a,b** были разделены на хроматографической колонке (элюент – бензол–этил-ацет, 3:1).



В спектрах ЯМР ^1H синтезированных нафтотиазиндионов **7a,b** присутствуют характерные мультиплетные сигналы протонов нафтохинонового фрагмента и фенильных заместителей в слабом поле в границах от 7.08 до 8.11 м. д., нахождение мультиплета протона группы СН тиазинового цикла существенно зависит от природы гетероатома в α -положении.

Когда метиновый протон находится около атома серы нафтотиазинового фрагмента, сигналы протонов в соединениях **7a, 8a** смещаются в более слабое поле – 5.23 и 5.16 м. д., соответственно, в сравнении с сигналами соответствующих протонов региоизомеров **7b, 8b**, пики которых наблюдаются при 4.99 и 4.82 м. д. Такой сдвиг сигнала метиновых протонов, по нашему мнению, определяется электродонорным влиянием NR-заместителя и –C-эффектом атома серы, а также наличием вакантных d -орбиталей ($2p_\pi$ – $3d$ -взаимодействие).

Таким образом, впервые были синтезированы стабильные тиопирановые **5, 6** и тиазиновые **7, 8** производные 1,4-нафтохинона.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker MSL-400 (400 МГц) при 25 °С в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС.

4',5'-Диметил-3',6'-дигидро-1H-спиро[нафто-2,2'-тиопиран]-1,3,4-трион (5). Выход 47%, т. пл. 185–187 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.09 (2H, м, СН Ar); 7.85 (2H, м, СН Ar); 3.53 (2H, д, д, $^2J = 17.9$, $^5J = 3.0$, CH_2); 2.81 (2H, д, д, $^2J = 16.5$, $^5J = 3.0$, CH_2); 1.78 (3H, с, CH_3); 1.70 (3H, с, CH_3). Найдено, %: С 66.86; Н 4.28; S 12.05. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 67.11; Н 4.93; S 11.20.

3-(3,5-Ди(*трет*-бутил)-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)-4',5'-диметил-3',6'-дигидро-1H-спиро[нафто-2,2'-тиопиран]-1,4(3H)-дион (6). Выход 35 %, т. пл. 168–170 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.36 (H, д, $^4J = 2.5$, СН Ar); 8.25 (2H, м, СН Ar); 7.81 (2H, м, СН Ar); 7.70 (H, д, $^4J = 2.5$, СН Ar); 3.45 (2H, д, д, $^2J = 17.9$, $^5J = 2.0$, CH_2); 3.05 (2H, д, д, $^2J = 18.7$, $^5J = 1.5$, CH_2); 1.73 (3H, с, CH_3); 1.69 (3H, с, CH_3); 1.17 (18H, с, CH_3). Найдено, %: С 75.97; Н 6.98; S 6.85. $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 75.91; Н 7.22; S 6.76.

2-Фенил-3,4-дигидро-2H-нафто[2,3-*b*]-1,4-тиазин-5,10-дион (7a). Выход 32%. Т. пл. 180–181 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.11 (2H, м, СН Ar); 7.68 (2H, м, СН Ar); 7.48 (1H, с, NH); 7.08 (5H, м, СН Ar); 5.23 (1H, м, СН); 3.51 (2H, м, CH_2). Найдено, %: С 71.14; Н 4.53; N 4.43; S 9.94. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 70.34; Н 4.26; N 4.56; S 10.43.

4-(4-Метилфенил)-2-фенил-3,4-дигидро-2H-нафто[2,3-*b*]-1,4-тиазин-5,10-дион (7b). Выход 7%. Т. пл. 183–184 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.07 (2H, д, д, $^3J = 7.7$, $^5J = 0.6$, СН Ar); 7.73 (2H, м, СН Ar); 7.35 (4H, м, СН Ar); 7.09 (5H, м, СН Ar); 5.38 (1H, м, CH_2); 4.96 (1H, м, СН); 4.69 (1H, м, CH_2); 2.31 (3H, с, CH_3). Найдено, %: С 76.01; Н 4.14; N 3.55; S 8.12. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 75.54; Н 4.82; N 3.52; S 8.07.

3-Фенил-3,4-дигидро-2H-нафто[2,3-*b*]-1,4-тиазин-5,10-дион (8a). Выход 45%. Т. пл. 189–192 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.09 (2H, д, д, $^3J = 7.3$, $^5J = 0.6$, СН Ar); 7.69 (2H, м, СН Ar); 7.28 (5H, м, СН Ar); 6.67 (1H, с, NH); 5.16 (1H, м, СН); 3.76 (2H, д, д, $^2J = 1.7$, $^3J = 3.5$, CH_2). Найдено, %: С 70.28; Н 4.45; N 4.62; S 9.91. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 70.34; Н 4.26; N 4.56; S 10.43.

4-(4-Метилфенил)-3-фенил-3,4-дигидро-2H-нафто[2,3-*b*]-1,4-тиазин-5,10-дион (8b). Выход 5 %. Т. пл. 192–193 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.07 (2H, м, СН Ar); 7.75 (2H, м, СН Ar); 7.65 (2H, м, СН Ar); 7.34 (7H, м, СН Ar); 5.57 (1H,

м, СН); 4.195 (2Н, д. д, $^2J = 1.7$, $^3J = 3.5$, CH₂) ; 2.29 (3Н, с, CH₃). Найдено, %: С 75.94; Н 4.24; N 3.65; S 8.22. С₂₅Н₁₉NO₂S. Вычислено, %: С 75.54; Н 4.82; N 3.52; S 8.07.

При поддержке договора Украина–Литва М/43-2009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Хогга, Химия, Москва, 1983, т. 5, с. 445.
2. М. В. Стасевич, І. Р. Мандзя, М. І. Семенюк, О. І. Кузик, Г. Б. Величко, Р. Я. Мусянович, *Вестн. Нац. ун-та "Львовская политехника"*, № 590, 128 (2007).

**И. Р. Бучкевич, М. В. Стасевич, Р. Я. Мусянович,
В. И. Лубенец, В. П. Новиков***

*Национальный университет
"Львовская политехника",
Львов 79013, Украина
e-mail: vnovikov@polynet.lviv.ua*

Поступило 16.03.2010

ХГС. – 2010. – № 4. – С. 632
