

Посвящается профессору А. Стракову
в связи с его 75-летием

Н. Батенко*, С. Беляков^а, Р. Валтерс

О СТРУКТУРЕ
5-(ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОНИЛ)-2-ФЕНИЛАЗОТИАЗОЛА

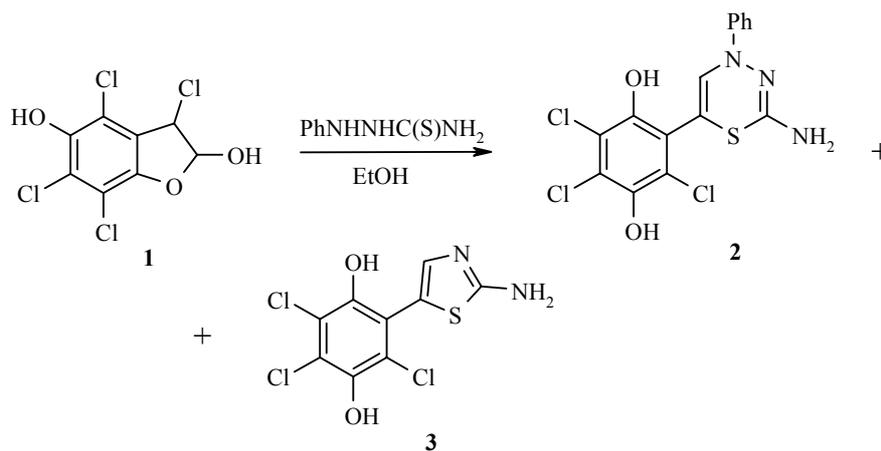
Методом РСА определена структура 5-(трихлор-1,4-бензохинонил)-2-фенилазотиазола, на основании чего установлено, что в реакции 2,5-дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[*b*]фурана с 1-фенилтиосемикарбазидом образуется 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-фенилазотиазол.

Ключевые слова: 1,4-бензохинон, 2,3-дигидробензо[*b*]фуран, тиазол.

Гетероциклические производные 1,4-бензохинонов вызывают значительный интерес благодаря наличию в одной молекуле электроноакцепторного (хинон) и электронодонорного (гетероцикл) фрагментов. Многие производные 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов обладают фармакологической активностью. Методы синтеза и свойства таких соединений рассмотрены в обзорах [1, 2].

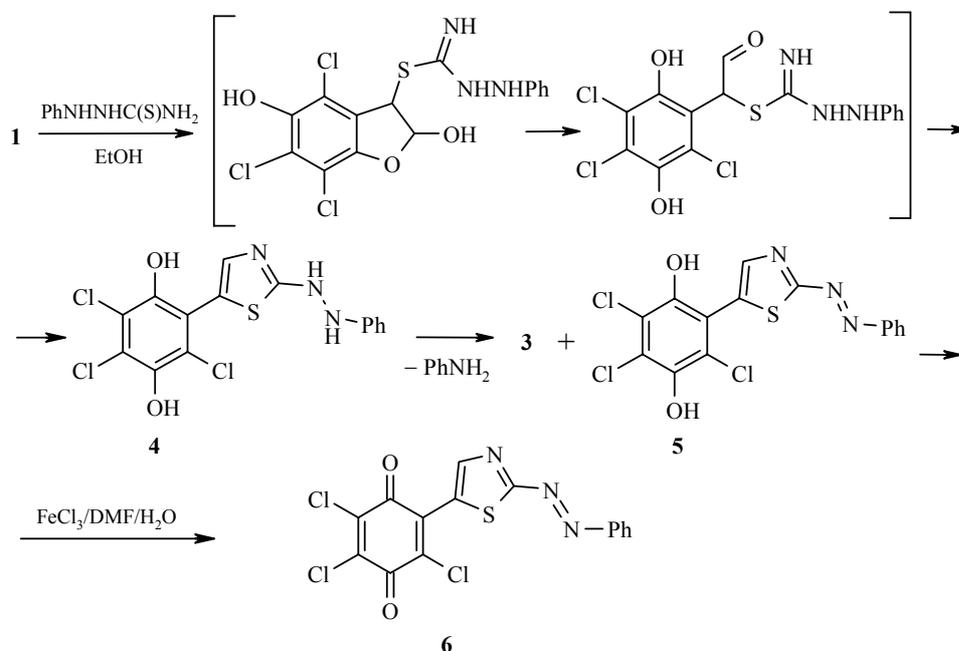
В настоящем сообщении представлены уточненные данные о строении продукта, полученного в реакции 2,5-дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[*b*]фурана (**1**) с 1-фенилтиосемикарбазидом. Дигидробензофуран **1** является циклической формой *o*-гидроксифенилзамещенного α -хлорацетальдегида [3, 4]. Согласно данным [5], основными продуктами реакций между 1-замещенными тиосемикарбазидами и α -галогенкарбонильными соединениями являются производные 4Н-1,3,4-тиадиазина.

Ранее показано [6, 7], что в реакции дигидробензофурана **1** с 1-фенилтиосемикарбазидом образуются два соединения – 2-амино-6-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-4-фенил-4Н-1,3,4-тиадиазин (**2**) и 2-амино-5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)тиазол (**3**). Структура **2** была приписана исходя из данных элементного анализа, ЯМР ^1H (90 МГц), ИК и УФ спектров. Однако исследование дальнейших превращений соединения **2** заставило усомниться в правильности этой структуры. Это послужило причиной проведения дополнительных исследований. Данные спектров ЯМР ^1H (200 МГц) и ^{13}C (100 МГц) позволили уточнить строение соединения **2** и приписать ему структуру 5-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-фенилазотиазола (**5**). В спектре ЯМР ^1H четко видны два сигнала различных групп ОН (10.13 и 9.94 м. д.), но отсутствуют сигналы протонов группы NH_2 . Слабополюный сдвиг сигналов *орто*-протонов бензольного кольца свидетельствует о соседстве с акцепторным заместителем и соответствует по своему значению местоположению сигналов протонов азобензола [8].



Показано [3], что нередко синтез 4Н-1,3,4-тиадиазинов осложняется образованием побочных продуктов циклизации, при этом проследить зависимость формирования тех или иных продуктов от строения исходных соединений не удалось.

В нашем случае, по всей видимости, при образовании тиазольного цикла, вначале протекает замещение атома хлора у С(3) дигидробензофурана **1**, затем следует раскрытие дигидробензофуранового цикла с последующим образованием связи N(3)–C(4) тиазола. Структура соединения **2** предполагает образование связи с атомом N(1) 1-фенилтиосемикарбазида, строение продукта **5** свидетельствует о том, что циклизация протекает по атому N(4) тиосемикарбазида. Диспропорционирование 1,2-дизамещенного гидразина приводит к получению соединения **5** и объясняет появление соединения **3**.



Окислением гидрохинона **5** получен 5-(трихлор-1,4-бензохинонил)-2-

фенилазотиазол (6). Из метиленхлорида удалось вырастить подходящие монокристаллы и структура соединения была окончательно установлена методом РСА.

На рис. 1 представлена молекулярная структура соединения 6 с эллипсоидами тепловых колебаний и обозначениями атомов. Основные длины связей и значения валентных углов приведены в табл. 1. Молекула характеризуется плоской конформацией: все атомы молекулы в пределах ошибки лежат в одной плоскости; при азогруппе заместители находятся в *транс*-положении. Структурная формула 6 характеризует строение молекулы весьма условно: сопряженная система охватывает всю молекулу, поэтому в структуре нет чисто двойных и чисто ординарных связей. Среднее расстояние атомов хлора до соответствующих атомов углерода в бензохиноновом фрагменте (1.711(9) Å) указывает на то, что сопряженная система молекулы распространяется также и на атомы хлора.

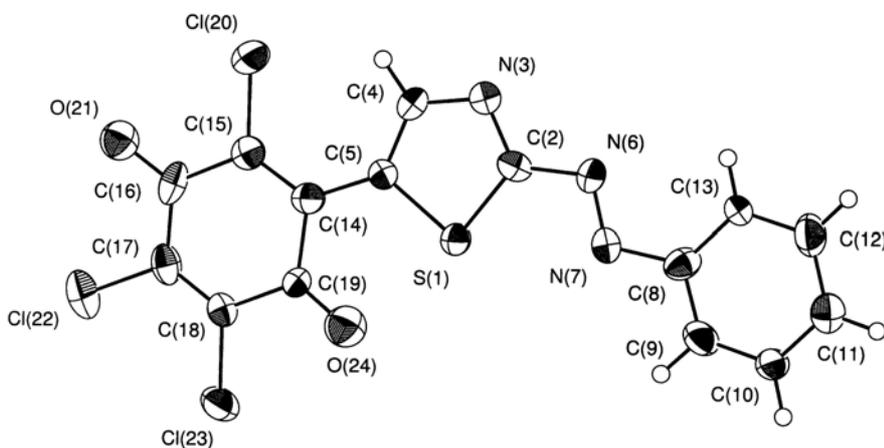


Рис. 1. Пространственная модель молекулы соединения 6 по данным РСА

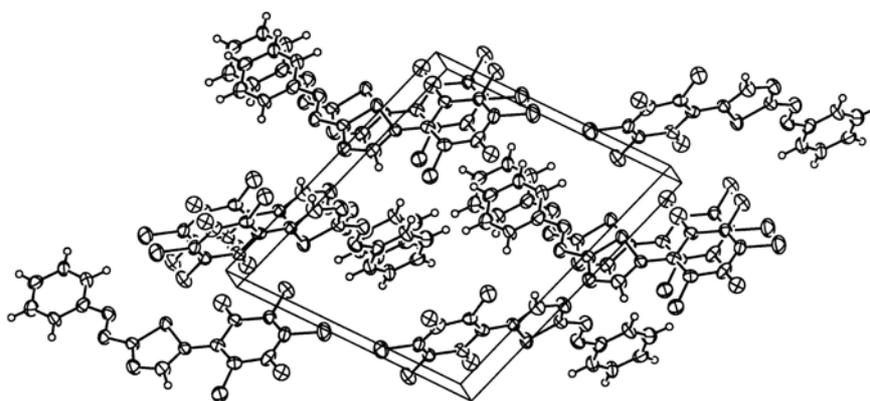


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры соединения 6

Т а б л и ц а 1

Основные длины связей (l) и валентные углы (ω) соединения 6

Связь	$l, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
S(1)–C(2)	1.706(9)	C(2)–S(1)–C(5)	89.6(5)
S(1)–C(5)	1.754(9)	S(1)–C(2)–N(3)	116.4(7)
C(2)–N(3)	1.324(12)	N(3)–C(4)–C(5)	118.8(9)
C(4)–C(5)	1.384(13)	C(4)–C(5)–S(1)	106.6(7)
C(2)–N(6)	1.414(12)	C(2)–N(6)–N(7)	108.6(8)
N(6)–N(7)	1.263(11)	N(6)–N(7)–C(8)	115.0(8)
N(7)–C(8)	1.411(12)	C(4)–C(5)–C(14)	131.6(9)
C(5)–C(14)	1.457(13)	C(5)–C(14)–C(15)	126.0(8)
C(14)–C(15)	1.356(13)	C(14)–C(15)–C(16)	122.3(9)
C(15)–C(16)	1.505(13)	C(15)–C(16)–O(21)	119.4(10)

Т а б л и ц а 2

Основные кристаллографические данные соединения 6 и параметры уточнения кристаллической структуры

Брутто-формула	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$
Молекулярная масса	398.655
Форма кристалла	Иголка
Размер кристалла, мм	$0.01 \times 0.03 \times 0.37$
Сингония	Моноклинная
Параметры кристаллической решетки:	
$a, \text{Å}$	11.427(1)
$b, \text{Å}$	5.3467(5)
$c, \text{Å}$	13.179(2)
$\beta, \text{град}$	106.991(4)
Объем элементарной ячейки, $V, \text{Å}^3$	770.0(1)
Пространственная группа	$P2_1$
Число молекул в элементарной ячейке, Z	2
$F(000)$	400
Плотность вещества, $\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.719
Максимальный угол, $2\theta_{\text{max}}, \text{град}$	55.0
Интервалы индексов Миллера	$-14 \leq h \leq 14$ $-6 \leq k \leq 5$ $-17 \leq l \leq 16$
Коэффициент поглощения, $\mu, \text{мм}^{-1}$	0.744
Общее число рефлексов	5467
Число независимых рефлексов	3287
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2055
R -Фактор	0.0534
R -Индексы по всем рефлексам (R_1, wR_2)	0.1033, 0.2213
Число уточняемых параметров	207
Goof	0.974
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001

На рис. 2 представлен фрагмент упаковки молекул **6** в кристаллической решетке. Между молекулами в кристаллической структуре наблюдается межмолекулярное π - π -взаимодействие (*stacking interaction*), посредством которого в кристалле образуются стопки молекул вдоль кристаллографического направления u . Наиболее короткий контакт (3.202(11) Å) в молекулярных стопках наблюдается между атомами C(18) и O(21) соседних молекул. Особенности кристаллической структуры обуславливают глубокую окраску кристаллов **6**. Следует отметить, что хотя в структуре **6** нет асимметрических атомов и молекулы по причине плоской конформации полностью совпадают со своими зеркальными антиподами, кристаллическая структура хиральна (пространственная группа симметрии – $P2_1$). Этот факт должен определять физические свойства кристаллов **6**, характеризующиеся тензорами третьего ранга, поскольку все компоненты этих тензоров в силу указанной симметрии должны отличаться от нуля. В частности, ненулевые компоненты должны быть у тензора нелинейно-оптической восприимчивости, что должно обуславливать оптические свойства кристаллов **6**, например, генерацию вторичной гармоники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury BB 200 (200 МГц), а спектр ЯМР ^{13}C – на приборе Varian Mercury BB 400 (100 МГц), внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления соединений **3**, **5** и **6** соответствуют ранее описанным [6].

Для РСА дифракционная картина для монокристаллов получена на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker–Nonius КаппаСССD при комнатной температуре. Расшифровка кристаллической структуры проведена по методике, разработанной ранее в Латвийском институте органического синтеза [9]. Начальный R -фактор полученной после расшифровки модели структуры составлял 30%. Дальнейшее уточнение осуществлялось полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ *AREN* [10]. Положения атомов водорода локализованы на основе разностных Фурье синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении с использованием модели "наездника". Кристаллографические характеристики соединения **6** и параметры уточнения структуры даны в табл. 2. Полная кристаллографическая информация и дифракционные данные для кристаллов **6** депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 725676.

5-(2,5-Дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-2-фенилазотиазол (5). Т. пл. >250 °С (разл.) [6]. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д.: 7.66 (3H, м, H-3,4,5 C_6H_5); 7.96 (2H, м, H-2,6 C_6H_5); 8.18 (1H, с, H-4 тиазола); 9.94 (1H, с, OH); 10.13 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м. д.: 118.69; 120.95; 122.28; 123.69; 123.94; 130.37; 132.54; 134.03; 144.37; 146.16; 146.23; 151.52; 176.52.

2-Фенилазо-5-(трихлор-1,4-бензохинонил)тиазол (6). Т. пл. 166 °С (разл.) [6]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.57 (3H, м, H-3,4,5 C_6H_5); 8.08 (2H, м, H-2,6 C_6H_5); 8.80 (1H, с, H-4 тиазола).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Spyroudis, *Molecules*, **5**, 1291 (2000).
2. Н. Г. Батенко, Г. Карливанс, Р. Валтерс, *ХТС*, 803 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 691 (2005)].
3. Р. Э. Валтер, Э. Э. Лиепиньш, Г. А. Карливан, В. Р. Зиньковска, М. Ф. Утинан, *ЖОрХ*, **21**, 436 (1985).
4. R. E. Valters, E. Flitsch, *Ring-Chain Tautomerism*, A. R. Katritzky (Ed.), Plenum Press, New York, 1985, p. 104.
5. С. В. Усольцева, Г. П. Андронникова, В. С. Мокрушин, *ХТС*, 435 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 377 (1995)].
6. G. Karlivans, J. Gulbis, R. Valters, A. Vace, R. Kampare, *Latv. J. Chem.*, 99 (1994).
7. R. Valters, G. Karlivans, J. Gulbis, M. Utinans, A. Vace, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **95–96**, 457 (1994).
8. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*, 3rd Engl. Ed., Springer, Berlin, 2000, p. 211.
9. А. Ф. Мишнев, С. В. Бемяков, *Кристаллография*, **33**, 835 (1988).
10. В. И. Андрианов, *Кристаллография*, **32**, 228 (1987).

Рижский технический университет,
Рига LV-1048, Латвия
e-mail: nbatenko@hotmail.com

Поступило 14.04.2009

^aЛатвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006, Латвия
e-mail: serg@osi.lv