

А. В. Выширайленко, И. Б. Дзвинчук, М. О. Лозинский

СИНТЕЗ СПИРАНОВ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЕЙ  
2-ФЕНАЦИЛБЕНЗОТИАЗОЛА  
С ГИДРАЗИНАМИ И *o*-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ

2-Фенацилбензотиазол реагирует с гидразинами и *o*-гидроксibenзальдегидами с образованием гидразонов и халконов. Установлено, что они имеют склонность к изомеризации в, соответственно, бензотиазол-2-спиро-3'-пиразолы и бензо[*b*]пиран-2-спиро-2'-бензотиазолы.

**Ключевые слова:** бензопираны, бензотиазолы, гидразоны, пиразолы, спираны, изомерия.

Ранее мы показали, что 2-фенацилбензимидазол конденсируется с гидразинами и альдегидами обычным образом: с образованием соответствующих гидразонов [1] и халконов [2]. При изучении аналогичных превращений 2-фенацилбензотиазола (**1**) в ряде случаев нами обнаружены теоретически труднопредсказуемые изомеризации, вызванные внутримолекулярным присоединением по связи C=N бензотиазольного цикла.

Так, только в случае *n*-нитрофенилгидразина удалось получить достаточно устойчивый гидразон **2**. Взаимодействие с гидроксиэтилгидразином привело к энгидразину **3**, который в растворе существует в равновесной смеси с таутомерной спирановой формой **4**. С гидразином получен спиран **5**, не выявивший склонности к таутомерии.

Конденсация с *n*-гидроксibenзальдегидом дала ожидаемый халкон **6**. С салициловым альдегидом реакция не останавливается на стадии образования халкона **7**, а приводит к спирану **8**. В растворе этот продукт проявляет таутомерию с халконовой формой **7**. При конденсации с 3,5-дибромсалициловым альдегидом получен устойчивый спиран **9**.

Структура полученных соединений установлена на основании спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ). В спектрах продуктов конденсации с альдегидами наиболее информативны сигналы протонов группы NH спирановых форм **8** и **9** при 8.56 и 8.98 м. д., а также фенольного гидроксила таутомера **7** и соединения **6** при 10.29 и 10.07 м. д. Соответствующие структурам **6–9** сигналы протонов бензоильной группы проявляются характерно: *o*-протоны при 7.95–7.98, *n*-протоны при 7.45–7.65, *m*-протоны при 7.33–7.51 м. д. Следовательно, свойственную *o*-гидроксистирилкетонам изомерию кетололактольного типа [3] можно исключить. В равновесных растворах соединений **3** и **8**, согласно интегральным интенсивностям сигналов, содержится, соответственно, 20 и 78% спирановой формы.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*n*-Нитрофенилгидразон 2-фенацилбензотиазола (2). Смесь 10 ммоль соединения 1, 10 ммоль *n*-нитрофенилгидразина и 10 мл уксусной кислоты перемешивают при 55 °С в течение 5 мин. После остывания осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2 и эфиром. Выход 79%, т. пл. 171–173.5 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.88 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.34–8.05 (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + 4- -7-H); 7.92, 8.18 (2 × 2H, 2д, *J* = 9.0, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 10.86 (1H, с, NH). Найдено, %: С 64.75; Н 4.18; N 14.50. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 64.93; Н 4.15; N 14.42.

2-[β-(2-Гидроксиэтилгидразино)стирил]бензотиазол (3). Смесь 5 ммоль соединения 1, 7.5 ммоль гидроксиэтилгидразина, 0.1 мл уксусной кислоты и 5 мл пропанола-2 кипятят 1 ч. После остывания осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Выход 82%, т. пл. 135–136 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): сигналы, общие для форм 3 и 4: 3.77 (2H, м, CH<sub>2</sub>N); 4.14 (2H, м, CH<sub>2</sub>O); 5.40 (1H, уш. с, OH); 7.28 (1H, т, *J* = 7.5, *p*-H<sub>Ph</sub>); 7.36–7.42 (3H, м, *m*-H<sub>Ph</sub> + 4-H); сигналы формы 3: 4.99 (1H, уш. с, NH-CH<sub>2</sub>); 6.47 (1H, с, -CH=); 6.79, 6.97, 7.13 (3 × 1H, 3м, 5-, 7-, 6-H); 7.66 (1H, уш. с, NH-C=CH); 7.79 (2H, д, *J* = 7.8, *o*-H<sub>Ph</sub>); сигналы формы 4: 6.59 (1H, с, -CH=); 6.72, 6.92, 7.08 (3 × 1H, 3м, 5-, 7-, 6-H); 7.60 (2H, д, *J* = 7.8, *o*-H<sub>Ph</sub>); 8.11, 8.60 (2 × 1H, 2уш. с, 2NH). Найдено, %: С 65.76; Н 5.52; N 13.55. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 65.57; Н 5.50; N 13.49.

2,3-Дигидробензотиазол-2-спиро-3'-(2',3'-дигидро-5'-фенилпиразол) (5) получают аналогично соединению 2. Выход 99%, т. пл. 110–115 °С. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 267 [M<sup>+</sup>] (100). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.32 (1H, с, -CH=); 6.39 (1H, м, 6-H); 6.67 (1H, м, 5-H); 7.16 (1H, д, *J* = 7.8, 7-H); 7.31 (1H, т, *J* = 6.9, *p*-H<sub>Ph</sub>); 7.38–7.44 (3H, м, 4-H + *m*-H<sub>Ph</sub>); 7.75 (2H, д, *J* = 8.4, *o*-H<sub>Ph</sub>), 8.64 (2H, ш. с, 2NH). Найдено, %: С 67.20; Н 4.98; N 15.75. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 67.39; Н 4.90; N 15.72.

2-(α-Бензоил-4-гидроксистирил)бензотиазол (6) получают по способу [2]. Выход 70%, т. пл. 186–187 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.70, 7.29 (2 × 2H, 2д, *J* = 8.7, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.41–7.47 (2H, м, 5-, 6-H); 7.51 (2H, д, д, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 7.2, *m*-H<sub>Ph</sub>); 7.65 (1H, т, *J* = 7.2, *p*-H<sub>Ph</sub>); 7.76 (1H, с, -CH=); 7.84 (1H, м, 7-H); 7.98 (2H, д, *J* = 7.2, *o*-H<sub>Ph</sub>); 8.10 (1H, м, 4-H); 10.07 (1H, уш. с, OH). Найдено, %: С 74.10; Н 4.33; N 3.97. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 73.93; Н 4.23; N 3.92.

4-Бензоил-2H-бензо[*b*]пиран-2-спиро-2'-(2',3'-дигидробензотиазол) (8) получают по способу [2]. Выход 70%, т. пл. 222–223 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): сигналы формы 7: 6.61–7.16 (4H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O); 7.87 (1H, д, *J* = 7.2, 7-H); 8.08 (1H, с, -CH=); 8.10 (1H, с, *J* = 7.2, 4-H); 10.29 (1H, с, OH), остальные сигналы перекрываются сигналами преобладающего спираинового изомера 8; сигналы формы 8: 6.88 (1H, д, *J* = 8.4, 8-H); 7.02 (1H, м, 6-H); 7.27–7.36 (4H, м, 5', 6'-H + *m*-H<sub>Ph</sub>); 7.43–7.61 (5H, м, 5-, 7-, 4', 7'-H + *p*-H<sub>Ph</sub>); 7.94 (2H, д, *J* = 9.0, *o*-H<sub>Ph</sub>); 7.98 (1H, с, 4-H); 8.56 (1H, с, NH). Найдено, %: С 73.95; Н 4.25; N 3.92. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 73.93; Н 4.23; N 3.92.

4-Бензоил-6,8-дибром-2H-дигидробензо[*b*]пиран-2-спиро-2'-(2',3'-дигидробензотиазол) (9) получают по способу [2]. Выход 87%, т. пл. 221–223 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.34–7.39 (4H, м, 5', 6'-H + *m*-H<sub>Ph</sub>); 7.48 (1H, т, *J* = 8.1, *p*-H<sub>Ph</sub>); 7.59–7.63 (2H, м, 4', 7'-H); 7.77 (1H, с, 7-H); 7.87 (1H, с, 5-H); 7.96 (2H, д, *J* = 8.1, *o*-H<sub>Ph</sub>); 7.99 (1H, с, 4-H); 8.98 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 51.21; Н 2.55; N 2.68. C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 51.29; Н 2.54; N 2.72.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, ХТС, 1195 (2001).
2. И. Б. Дзвинчук, А. В. Выпирайленко, М. О. Лозинский, Т. В. Макигрук, *Укр. хим. журн.*, **65**, 111 (1999).
3. Р. Э. Валгер, *Кольчато-цепная изомерия в органической химии*, Зинатне, Рига, 1978, 93.

Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094  
e-mail: avpr@i.com.ua

Поступило в редакцию 08.05.2002