

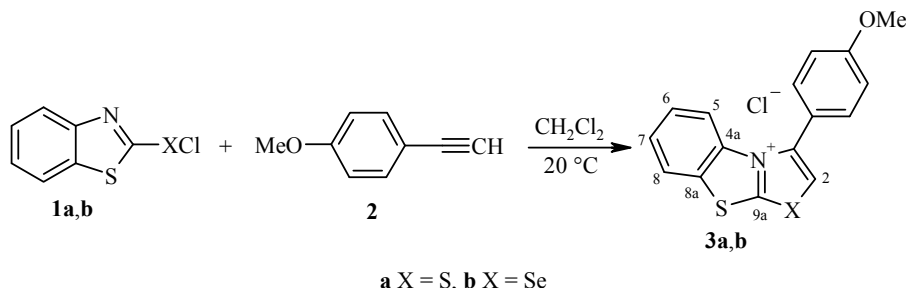
## ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,3-БЕНЗОТИАЗОЛ-2-СУЛЬФЕНИЛ(СЕЛЕНИЛ)ХЛОРИДОВ ПО АКТИВИРОВАННОЙ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ

**Ключевые слова:** 1,3-бензотиазол-2-селанилхлорид, 1,3-бензотиазол-2-сульфенилхлорид, *n*-метоксифенилацетилен, соли [d][1,3]селеназоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазол-4-ия, соли [d][1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазол-4-ия, циклоприсоединение.

Одним из современных методов синтеза ненасыщенных гетероциклов является электрофильная циклизация алкинов под действием различных электрофилов, в том числе сульфенилхлоридов и селанилхлоридов, с замыканием цикла за счёт нуклеофильного участия гетероатома функциональной группы исходного непредельного соединения [1].

С целью развития другого варианта циклизаций в  $Ad_E$ -реакциях непредельных соединений, включающего замыкание цикла при нуклеофильном участии гетероатома, который входит в структуру исходного электрофила, в настоящей работе изучено взаимодействие 1,3-бензотиазол-2-сульфенилхлорида (**1a**) и 1,3-бензотиазол-2-селанилхлорида (**1b**) с *n*-метоксифенилацетиленом (**2**). Ранее нами было показано, что реакции гетаренхалькогенилхлоридов **1a, b** с алкенами приводят к образованию продуктов циклоприсоединения по двойной связи – солей 2*H*,3*H*-бензо[d][1,3]ти(селен)азоло[2,3-*b*][1,3]тиазол-4-ия [2–4]. В то же время мы установили, что в реакциях гетаренсульфенилхлоридов, в том числе и соединения **1a**, с дифенилацетиленом в метиленхлориде образуются только продукты 1,2-присоединения – β-хлорвинилсульфиды [5]. В настоящей работе для стимулирования новых направлений реакций в качестве модельного алкина использовано соединение **2**, содержащее сильный электронодонорный заместитель – *n*-метоксигруппу.

Мы установили, что реакции гетаренхалькогенилхлоридов **1a,b** с арилацетиленом **2** в метиленхлориде при 20 °С протекают с образованием продуктов циклоприсоединения по тройной связи – производных [1,3]тиазоло[2,3-*b*]-[1,3]бензотиазол-4-ия **3a** и [1,3]селеназоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазол-4-ия **3b** соответственно.



Доказательство строения и отнесение сигналов в спектрах ЯМР синтезированных соединений проводилось с использованием экспериментов COSY, HSQC, HMBC и NOESY. Так, например, в спектре NOESY соединения **3a** наблюдаются корреляционные пики для протонов H-5 бензотиазольного фрагмента ( $\delta$  6.97 м. д.) и H-2' *n*-метоксифенильного кольца ( $\delta$  7.65 м. д.), что свидетельствует в пользу указанной регионаправленности циклоприсоединения.

Таким образом, нами показано, что введение *n*-метоксигруппы в ароматическое ядро ненасыщенного субстрата стимулирует циклоприсоединение гетаренсульфенил(селанил)хлоридов по кратной связи арилацетилена.

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Bruker Avance-600 (600 и 150 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Время смешивания в эксперименте NOESY 250 мс. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Температуры плавления определены на приборе Voetius.

**Производные [1,3]ти(селен)азоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазол-4-ия **3a,b**** (общая методика). К раствору 0.47 ммоль гетаренхалькогенилхлорида **1a** или **1b** в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 20 °С прибавляют раствор 0.062 г (0.47 ммоль) арилацетилена **2** в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Через 8 ч растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  получают соединения **3a** или **3b** соответственно.

**Хлорид 3-(4-метоксифенил)[1,3]тиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазол-4-ия (**3a**)**. Выход 0.138 г (88%). Белые кристаллы. Т. пл. 160–162 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1672, 1614, 1501, 1458, 1250, 1180, 1134, 1026, 827, 752, 621. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.44 (1H, д, *J* = 8.0, H-8); 8.10 (1H, с, H-2); 7.69 (1H, т, *J* = 7.9, H-7); 7.65 (2H, д, *J* = 8.7, H-2',6'); 7.52 (1H, т, *J* = 7.9, H-6); 7.23 (2H, д, *J* = 8.7, H-3',5'); 6.97 (1H, д, *J* = 8.6, H-5); 3.90 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 168.8 (C-9a); 161.3 (C-4'); 140.5 (C-3); 135.7 (C-4a); 134.6 (C-8a); 131.9 (C-2',6'); 127.6 (C-7); 127.3 (C-6); 125.3 (C-2); 125.1 (C-8); 119.3 (C-1'); 115.5 (C-5); 114.3 (C-3',5'); 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ). Найдено, %: C 57.47; H 3.54; N 4.12.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClNOS}_2$ . Вычислено, %: C 57.56; H 3.62; N 4.20.

**Хлорид 3-(4-метоксифенил)[1,3]селеназоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазол-4-ия (**3b**)**. Выход 0.166 г (93%). Белые кристаллы. Т. пл. 210–212 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1678, 1610, 1504, 1457, 1250, 1177, 1056, 1009, 840, 756, 576. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.38 (1H, д, *J* = 8.0, H-8); 8.25 (1H, с, H-2); 7.65 (1H, т, *J* = 8.0, H-7); 7.61 (2H, д, *J* = 8.6, H-2',6'); 7.50 (1H, т, *J* = 8.0, H-6); 7.21 (2H, д, *J* = 8.6, H-3',5'); 6.84 (1H, д, *J* = 8.1, H-5); 3.90 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 174.4 (C-9a); 161.0 (C-4'); 140.8

(C-3); 137.8 (C-4a); 135.1 (C-8a); 131.9 (C-2',6'); 129.9 (C-7); 127.1 (C-6); 126.8 (C-2); 124.8 (C-8); 121.5 (C-1'); 115.5 (C-5); 114.1 (C-3',5'); 55.4 (OCH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 50.39; Н 3.11; N 3.60. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ClNOSSe. Вычислено, %: С 50.47; Н 3.18; N 3.68.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Godoi, R. F. Schumacher, G. Zeni, *Chem. Rev.*, **111**, 2937 (2011).
2. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Т. В. Гончарова, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, *ХГС*, 893 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 771 (2005).]
3. А. V. Borisov, V. K. Osmanov, G. N. Borisova, Zh. V. Matsulevich, G. K. Fukin, *Mendeleev Commun.*, **19**, 49 (2009).
4. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, А. Д. Самсонова, А. О. Чижев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 675 (2012).
5. В. К. Османов, Г. Н. Борисова, А. Героникаки, А. В. Борисов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2060 (2007). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **56**, 2133 (2007).]

**А. В. Борисов\***, **Ж. В. Мацулевич**, **В. К. Османов**,  
**Г. Н. Борисова**, **В. В. Качала<sup>а</sup>**

Нижегородский государственный технический  
университет им. Р. Е. Алексеева,  
ул. Минина, 24, Нижний Новгород 603950, Россия  
e-mail: avb1955@rambler.ru

Поступило 9.04.2012

<sup>а</sup> Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия  
e-mail: vvk@ioc.ac.ru

ХГС. – 2012. – №. 9. – С. 1528