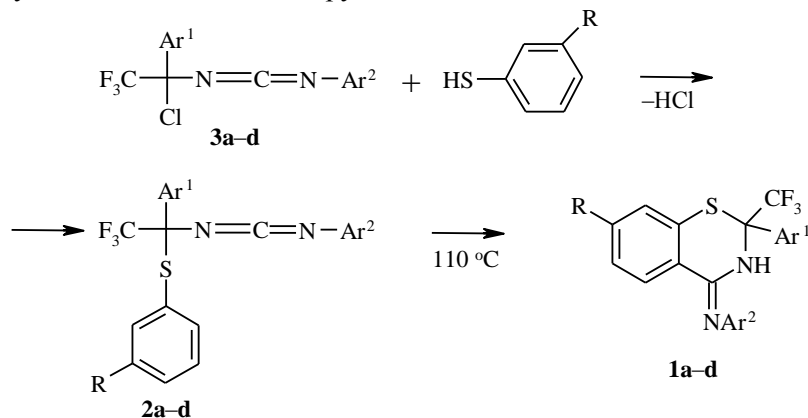


## СИНТЕЗ 4-ИМИНО-2-ТРИФТОРМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРО-2Н-БЕНЗО[1,3]ТИАЗИНОВ

**Ключевые слова:** N-(1-арил-1-арилтио-1-трифторметил)-N'-арилкарбо-диимиды, 4-имино-2-трифторметил-3,4-дигидро-2Н-бензотиазины, гетеро-циклизация.

4-Имино-2-оксо-3,4-дигидро-1,3-бензотиазины получают конденсацией 3-хлорбензотиазолийхлорида с формамидами [1]. Их аналоги, содержащие в положении 2 тиазинового цикла трифторметильную группу, не известны.

Нами осуществлен синтез 4-арилимино-2-трифторметил-3,4-дигидро-2Н-бензо[1,3]тиазинов (**1a-d**), основанный на использовании N-(1-арил-1-арилтио-1-трифторметил)-N'-арилкарбодиимидов (**2a-d**), полученных взаимодействием 1-хлоралкилкарбодиимидов (**3a-d**) [2] с тиофенолами (**4a,b**). Суть метода состоит в некаталитической внутримолекулярной циклизации гетерокумуленов **2** за счет электрофильной атаки карбодиимидного фрагмента по активированному заместителем R орто-положению арилтио-группы. По всей видимости, предложенный подход носит более общий характер, свидетельством чему является синтез [3, 4] других типов бензатиновых систем.



**1, 2, 3 a** Ar<sup>1</sup> = Ar<sup>2</sup> = Ph; **b** Ar<sup>1</sup> = Ph, Ar<sup>2</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **c** Ar<sup>1</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>2</sup> = Ph, **d** Ar<sup>1</sup> = Ar<sup>2</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **1, 2 a** R = Me, **b-d** R = MeO, **4 a** R = Me, **b** R = MeO

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F измерены в ДМСО-d<sub>6</sub> на спектрометре Varian Gemini- ni 300 (внутренний стандарт соответственно ТМС и CFCl<sub>3</sub>). ИК спектры сняты на приборе UR-20; для соединений **2a-d** в толуоле, для соединений **1a-d** – в прессовках KBr.

К раствору 0.005 моль 1-хлоралкилкарбодиимиды **3a-d** в 30 мл толуола добавляют при перемешивании раствор 0.005 моль тиофенола **4a,b** и 0.005 моль триэтиламина в 5 мл толуола. Смесь перемешивают 2 ч, осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывают. Содержащиеся в фильтрате 1-(арилтио)алкилкарбодиимиды **2** (ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>): 2150–2165 (N=C=N); спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ<sub>F</sub>, м. д.: 73–74 [5]) без выделения кипятят 16 ч. Растворитель удаляют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из смеси гексан–бензол, 1 : 1.

**7-Метил-2-трифторметил-2-фенил-4-фенилимино-3,4-дигидро-2Н-бензо [1,3]окса-зин (1a)**. Т. пл. 179–180 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1645 (C=N), 3435 (N–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.80 (1H, д, 5-H); 7.06 (1H, д, 8-H); 6.91 (1H, д, д, 6-H); 7.66–7.08 (10H, м, две группы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9.11 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F: 81.37 (с, CF<sub>3</sub>). Выход 24%. Найдено, %: С 66.54; Н 4.02; N 7.38. C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 66.32; Н 4.30; N 7.03.

**7-Метокси-2-трифторметил-2-фенил-4-(4-толилимино)-3,4-дигидро-2Н-бензо[1,3]- оксазин (1b)**. Т. пл. 195–196 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1640 (C=N), 3440 (N–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.29 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.81 (3H, с, CH<sub>3</sub>O); 7.83 (1H, д, 5-H); 6.81 (1H, д, 8-H); 6.63 (1H, д, д, 6-H); 7.66–7.17 (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8.99 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F: 81.37 (с, CF<sub>3</sub>). Выход 48%. Найдено, %: С 64.82; Н 4.30; N 6.48. C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 64.47; Н 4.47; N 6.54.

**7-Метокси-2-(4-толил)-2-трифторметил-4-фенилимино-3,4-дигидро-2Н-бензо[1,3]- оксазин (1c)**. Т. пл. 190–191 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1650 (C=N), 3465 (N–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.25 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.82 (3H, с, CH<sub>3</sub>O); 7.83 (1H, д, 5-H); 6.81 (1H, д, 8-H); 6.64 (1H, д, д, 6-H); 7.54–7.06 (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 9.01 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F: 81.42 (с, CF<sub>3</sub>). Выход 51%. Найдено, %: С 64.74; Н 4.42; N 6.69. C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 64.47; Н 4.47; N 6.54.

**7-Метокси-2-(4-толил)-4-(4-толилимино)-2-трифторметил-3,4-дигидро-2Н-бензо- [1,3]оксазин (1d)**. Т. пл. 172–173 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1645 (C=N), 3450 (N–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.25 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.29 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.81 (3H, с, CH<sub>3</sub>O); 7.84 (1H, д, 5-H); 6.81 (1H, д, 8-H); 6.63 (1H, д, д, 6-H); 7.52–7.17 (8H, м, две группы C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 9.00 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F: 81.46 (с, CF<sub>3</sub>). Выход 54%. Найдено, %: С 64.82; Н 5.01; N 6.20. C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 65.14; Н 4.78; N 6.33.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Boshagen, W. Geiger, H. Hulpke, H. Wunsche, *Chem. Ber.*, **104**, 3757 (1971).
2. В. И. Горбатенко, В. Н. Фетюхин, Л. И. Самарай, *ЖОрХ*, **13**, 274 (1977).
3. М. В. Вовк, А. А. Похолоенко, А. В. Больбут, *ЖОрХ*, **32**, 476 (1996).
4. М. В. Вовк, В. И. Дорохов, А. В. Больбут, *ЖОрХ*, **33**, 1749 (1997).
5. М. В. Вовк, Л. И. Самарай, *Укр. хим. журн.*, **60**, 566 (1994).

**А. В. Больбут, М. В. Вовк**

*Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094  
e-mail: hetfos@ukrpacknet*

*Поступило в редакцию 01.08.2000*

ХГС. – 2001. – № 4. – С. 566