

Посвящается юбилею  
академика Валерия Николаевича Чарушина

Н. П. Бельская\*, А. В. Кокшаров, А. И. Елисеева,  
Дж. Фан<sup>а</sup>, В. А. Бакулев

### СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 3-АМИНО-2-АРИЛАЗО-5-*трет*-ЦИКЛОАЛКИЛАМИНОТИОФЕНОВ

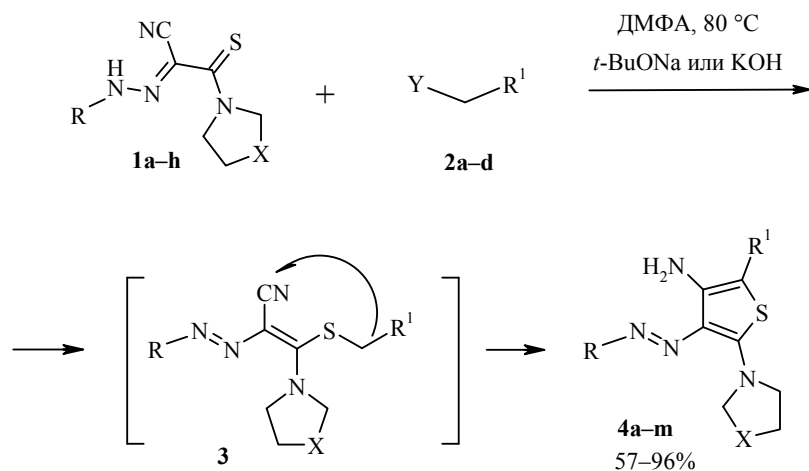
Осуществлён синтез серии 3-амино-4-арилазо-4,5-дигидротиофенов при взаимодействии арилгидразоноцианоацетамидов, содержащих *трет*-циклоалкиламиногруппу, с  $\alpha$ -галогенкетонами, 2-хлорацетонитрилом и 4-нитробензилбромидом. Изучено их окисление в присутствии ацетатов металлов, показано, что нагревание в пиридине с  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  приводит к образованию тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолийолатов.

**Ключевые слова:** арилгидразоноацетамиды, галогенкарбонильные соединения, тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолийолаты, тиофены, *трет*-циклоалкиламины, окисление.

$\alpha$ -Галогенкарбонильные соединения, включая такие производные как  $\alpha$ -хлоруксусная кислота и 2-галогенкетоны или фенацилбромиды, широко используются в органическом синтезе для получения различных гетероциклических соединений [1–9]. Ранее мы показали, что взаимодействие арилгидразоноацетамидов с  $\alpha$ -галогенкетонами приводит к образованию 1,3-тиазолов или 4,5-дигидротиофенов, в зависимости от электронных и пространственных эффектов заместителей у атома азота тиамидного фрагмента и природы заместителя в ароматическом цикле [6–9]. Целью настоящей работы являются определение области распространения этой реакции для синтеза тиофенов и изучение химических свойств полученных гетероциклических соединений.

Реакцию арилгидразоноацетамидов **1a–h**, содержащих *трет*-циклоалкиламинный заместитель в тиамидной группе, с  $\alpha$ -галогенкетонами **2a,c**, хлорацетонитрилом **2c** и 4-нитробензилбромидом **2d** проводили при нагревании в присутствии сильных оснований.

В результате этого исследования была получена серия 3-амино-2-арилазотиофенов **4a–m**, механизм образования которых можно представить как нуклеофильное присоединение метиленовой группы к атому углерода цианогруппы в первоначально образующемся интермедиате **3**. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  аминаротиофенов **4a–m** присутствует сигнал группы  $\text{NH}_2$  в виде двух широких однопротонных синглетов или двухпротонного синглета в области 9.00–10.10 м. д., а также сигналы протонсодержащих групп заместителя R, R<sup>1</sup> и *трет*-циклоалкиламиногруппы. В ИК спектрах 3-аминоаминаротиофенов **4** имеется две полосы поглощения группы  $\text{NH}_2$  в области 3260–3450  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи C=O,

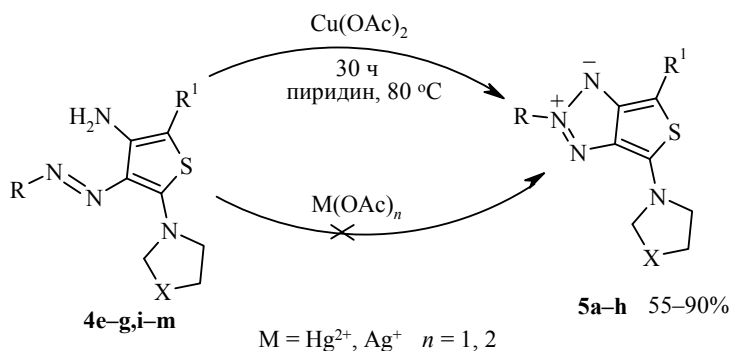


**1 a–c** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **a** X = CH<sub>2</sub>, **b** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **c** X = OCH<sub>2</sub>, **d–h** R = Ph, **d** X = CH<sub>2</sub>,  
**e** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **f** X = O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **h** X = CH<sub>2</sub>N-Ph; **2 a**, **b** Y = Cl, **a** R<sup>1</sup> = MeCO, **b** R<sup>1</sup> = CN;  
**c**, **d** Y = Br, **c** R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, **d** R<sup>1</sup> = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>; **4 a–h** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**a–c** R<sup>1</sup> = COMe, **a** X = CH<sub>2</sub>, **b** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **c** X = OCH<sub>2</sub>, **d** R<sup>1</sup> = CN, X = CH<sub>2</sub>,  
**e–g** R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, **e** X = CH<sub>2</sub>, **f** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **g** X = OCH<sub>2</sub>, **h** R<sup>1</sup> = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = OCH<sub>2</sub>,  
**i–l** R = Ph, R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, **i** X = CH<sub>2</sub>, **j** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **k** X = OCH<sub>2</sub>,  
**l** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R = Ph, R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, **m** R = Ph, R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, X = CH<sub>2</sub>N-Ph

в ИК спектрах соединений **4a–c, e–g, i–l** смещена в область 1575–1600 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об образовании в их молекуле внутримолекулярных водородных связей. При замене ацильного или бензоильного заместителя R<sup>1</sup> в соединениях **4a, c, e** на циано- или 4-нитрофенильную группу сигналы протонов группы NH<sub>2</sub> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **4d, h** смещаются в сильное поле на 2.6–2.0 и 0.6–1.2 м. д., что может быть следствием ослабления внутримолекулярной водородной связи, в которой участвует эта группа.

Мы обнаружили, что при окислении 3-амино-4-арил-5-*трет*-циклоалкиламиотиофенов **4e–g, i–m** в пиридине в присутствии ацетата меди и нагревании до 80 °C происходит образование 1H-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолийолатов **5a–h**, строение которых было подтверждено с помощью спектральных методов и данных элементного анализа.

В масс-спектре бициклических цвиттер-ионных соединений **5a–h** присутствует пик молекулярного иона, отличающийся на 2 единицы от молекулярной массы исходных соединений. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H триазолийолатов **5a–h** по сравнению со спектрами тиофенов **4** отсутствуют сигналы группы NH<sub>2</sub>, а сигналы протонов в *орто*-положении ароматических циклов заместителя R смещаются в область слабого поля на 0.5 м. д. В ИК спектрах тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолийолатов **5a–h**, в отличие от спектров исходных тиофенов **4**, отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей NH аминокруппы. Полоса поглощения валентных колебаний связи CO карбонильной группы наблюдается в области 1575–1604 см<sup>-1</sup>.



**5 a–h** R<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, **a–c** R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **a** X = CH<sub>2</sub>, **b** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **c** X = OCH<sub>2</sub>,  
**d–h** R = Ph, **d** X = CH<sub>2</sub>, **e** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **f** X = (OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **g** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **h** X = CH<sub>2</sub>NPh

В УФ спектрах тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолийолатов **5a–h** имеется три максимума поглощения в области 272–290, 360–370 и 482–540 нм. Причём наблюдается значительный bathochromный сдвиг длинноволнового максимума (100 нм) по сравнению с УФ спектрами исходных 4-арилазо-5-*трет*-циклоалкиламинотиофенов **4**.

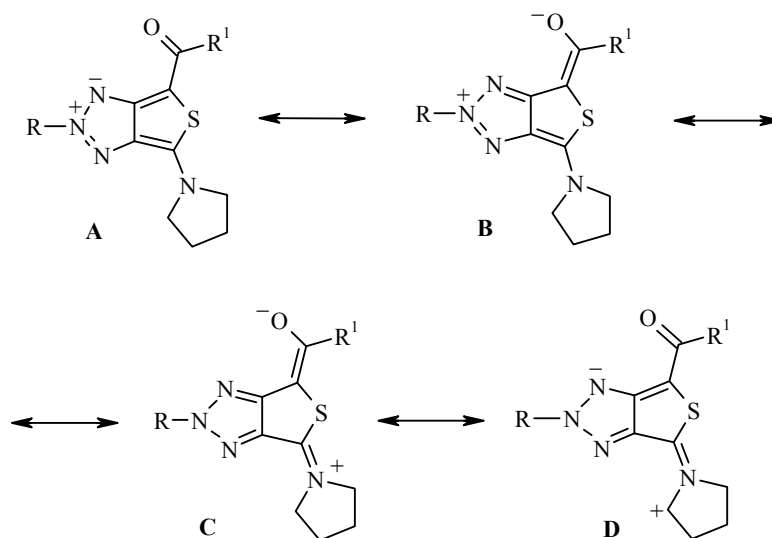
Использование разных соотношений ацетата меди(II) и арилгидразотиофена, а также нагревание в отсутствие Cu(OAc)<sub>2</sub> показали, что соль меди(II) участвует в этом превращении в качестве катализатора (таблица).

Нагревание арилазоаминотиофенов **4** в присутствии ацетатов ртути(II) и серебра(I) не привело к образованию новых продуктов.

Использование в качестве исходных соединений при окислении в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub> тиофенов **4d,h**, содержащих цианогруппу или 4-нитрофенильный заместитель в положении 5 тиофенового цикла, не приводит к образованию новых соединений. Этот факт позволяет предположить, что для реализации окислительной циклизации 3-амино-4-арилазотиофенов **4** важным фактором является присутствие в положении 2 гетероцикла карбонильной группы. Механизм активации соединений **4e–g,i–m** может быть связан с каталитическим действием группы C=O за счёт образования водородной связи с аминогруппой, а также повышением стабильности бициклических триазолийолатов **5a–h**, благодаря вовлечению карбонильной группы в положение 4 бицикла в делокализацию отрицательного заряда.

**Влияние соотношения субстрат : Cu(OAc)<sub>2</sub> на время реакции и выход тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолатата **5f****

№ п/п	<b>4g</b> : Cu(OAc) <sub>2</sub>	Время реакции, ч	Выход <b>5f</b> , %
1	1 : 2	20	63
2	1 : 1	25	55
3	10 : 1	30	46



Появление зарядов на атомах азота и кислорода подтверждается смещением сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , bathochromного сдвига длинноволнового максимума в УФ спектрах, а также смещением полосы поглощения карбонильной группы в ИК спектре тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолийолатов **5a–h**.

Проведённое исследование показало, что реакция 2-арилгидразоно-2-циантоацетамидов **1** с  $\alpha$ -галогенкарбонильными соединениями и 4-нитробензилбромидом является удобным методом синтеза полифункциональных тиофенов, которые могут быть использованы для синтеза новых конденсированных гетероциклических производных, включающих этот циклический фрагмент.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены на фурье-спектрометре Bruker Alpha (НПВО, ZnSe). УФ спектры записаны на спектрометре Perkin–Elmer Lambda 45 в ТГФ. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на приборе Bruker AVANCE II 400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$  (соединения **4a–m**), пиридин- $d_5$  (соединения **5a,c,d,h**) и 1,4-диоксан- $d_8$  (соединения **5b,e–g**), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Varian MAT 311A, энергия ионизации 70 эВ. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных веществ осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Sorbfil UV-254 в системе этилацетат–гексан, 1 : 1; хлороформ–ацетон, 30 : 1; хлороформ–гексан–ацетон, 5 : 4 : 1.

Арилгидразоноциантоацетамиды получены по описанному ранее методу [10].

**Взаимодействие арилгидразоноацетамидов 1a–h с галогенкарбонильными соединениями 2a–d** (общая методика). К раствору 1 ммоль арилгидразоноциантоацетамидов **1** в 5 мл ДМФА добавляют 1 ммоль соединения **2** и 0.23 г (2 ммоль) *t*-BuOK. Реакционную массу выдерживают при температуре 80 °С до исчезновения исходных веществ (ТСХ) и выливают в воду, выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилового спирта.

**1-[3-Амино-4-(4-метоксифенилазо)-5-(пирролидин-1-ил)тиофен-2-ил]эта-**

**нон (4a).** Выход 47%; т. пл. 238–239 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1581 (CO), 2830, 2850, 2900, 2940, 2970 (C–H); 3350, 3400 (N–H). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 350 (6.86), 445 (6.38). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.09–2.12 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 2.21 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 3.79–3.85 (4H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.86 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.94 и 7.55 (4H, AA'XX',  $J = 8.8$ , Ar); 8.76 (1H, уш. с, NH); 9.01 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 344  $[\text{M}]^+$  (29). Найдено, %: C 59.49; H 6.05; N 16.35; S 9.23.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 59.28; H 5.85; N 16.27; S 9.31.

**1-[3-Амино-4-(4-метоксифенилазо)-5-пиперидинотиофен-2-ил]этанон (4b).** Выход 55%; т. пл. 236–237 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1578 (CO), 2835, 2970 (C–H), 3355, 3440 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.76–1.82 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 2.09 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 3.83 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.85–3.90 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 6.95 и 7.56 (4H, AA'XX',  $J = 9.2$ , Ar); 8.60 (1H, уш. с, NH); 8.72 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 358  $[\text{M}]^+$  (17). Найдено, %: C 60.19; H 6.28; N 15.48.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 60.31; H 6.19; N 15.63.

**1-[3-Амино-4-(4-метоксифенилазо)-5-морфолинотиофен-2-ил]этанон (4c).** Выход 49%; т. пл. 243–244 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1596 (CO), 2850, 2975 (C–H), 3350, 3400 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.12 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 3.82–3.87 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.84 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.87–3.89 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.58 и 7.97 (4H, AA'XX',  $J = 9.2$ , Ar); 8.57 (1H, с, NH); 8.63 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 360  $[\text{M}]^+$  (22). Найдено, %: C 56.89; H 5.68; N 15.66.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 56.65; H 5.59; N 15.54.

**3-Амино-4-(4-метоксифенилазо)-5-(пирролидин-1-ил)тиофен-2-карбонитрил (4d).** Выход 60%; т. пл. 240–241 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2166 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2832, 2863, 2965, 2982 (C–H), 3300, 3370 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.11–2.14 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.75–3.78 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.87 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.77 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6.95–7.00 (2H, м, Ar); 7.55–7.58 (2H, м, Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 327  $[\text{M}]^+$  (18). Найдено, %: C 56.43; H 5.39; N 21.53.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{OS}$ . Вычислено, %: C 58.70; H 5.23; N 21.39.

**[3-Амино-4-(4-метоксифенилазо)-5-(пирролидин-1-ил)тиофен-2-ил](4-хлорфенил)метанон (4e).** Выход 75%; т. пл. 270–271 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1600 (CO), 2830, 2850, 2900, 2960 (C–H), 3450 (NH). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 378 (6.68), 436 (6.48). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.03–2.14 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.82 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.63–4.82 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.00 и 7.61 (4H, AA'XX',  $J = 8.8$ , Ar); 7.48 и 7.63 (4H, AA'XX',  $J = 8.3$ , Ar); 9.14 (1H, с, NH); 9.16 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 440  $[\text{M}]^+$  (9). Найдено, %: C 60.25; H 5.14; N 12.43.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 59.92; H 4.80; N 12.71.

**[3-Амино-4-(4-метоксифенилазо)-5-пиперидинотиофен-2-ил](4-хлорфенил)метанон (4f).** Выход 51%; т. пл. 202–203 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1595 (CO), 2963 (C–H), 3320 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.73–1.79 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 3.84 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.85–4.00 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 6.97 и 7.59 (4H, AA'XX',  $J = 8.8$ , Ar); 7.43 и 7.60 (4H, AA'XX',  $J = 8.4$ , Ar); 9.14 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 454  $[\text{M}]^+$  (8). Найдено, %: C 61.13; H 5.28; N 11.99.  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 60.72; H 5.10; N 12.31.

**[3-Амино-4-(4-метоксифенилазо)-5-морфолинотиофен-2-ил](4-хлорфенил)метанон (4g).** Выход 63%; т. пл. 204–205 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1601 (CO), 2852, 2924, 2953 (C–H), 3433 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.80–3.82 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.85 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.87–3.91 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 6.98 и 7.60 (4H, AA'XX',  $J = 8.8$ , Ar); 7.44 и 7.62 (4H, AA'XX',  $J = 8.4$ , Ar); 9.07 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 456  $[\text{M}]^+$  (18). Найдено, %: C 57.66; H 4.81; N 12.47.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 57.83; H 4.63; N 12.26.

**4-(4-Метоксифенилазо)-5-морфолино-2-(4-нитрофенил)тиофен-3-амин (4h).**

Выход 49%; т. пл. 238–239 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1585 (CO), 2840, 2969 (C–H), 3248, 3462 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.79 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.80–3.92 (8H, м,  $4\text{CH}_2$ ); 7.00 (2H, д,  $J = 8.8$ , Ar); 7.55–7.60 (4H, м, Ar); 8.12 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 8.19 (2H, д,  $J = 9.2$ , Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 439  $[\text{M}]^+$  (22). Найдено, %: C 57.15; H 4.95; N 15.83.  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 57.39; H 4.82; N 15.94.

**[3-Амино-5-(пирролидин-1-ил)-4-фенилазотиофен-2-ил](4-хлорфенил)метанон (4i).** Выход 65%; т. пл. 225–226 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 (CO), 2918, 2937, 2997 (C–H), 3430 (N–H). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 365 (6.24), 430 (5.83). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.11–1.18 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 1.20–1.28 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2.05–2.13 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.33 (1H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.48–7.57 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.64–7.70 (4H, м, Ar); 9.24 (1H, с, NH); 9.32 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 410  $[\text{M}]^+$  (23). Найдено, %: C 61.60; H 4.80; N 13.75.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 61.38; H 4.66; N 13.63.

**[3-Амино-5-пиперидино-4-фенилазотиофен-2-ил](4-хлорфенил)метанон (4j).** Выход 57%; т. пл. 180–181 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1579 (CO), 2854, 2943 (C–H), 3352 (N–H). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 366 (6.22), 445 (5.69). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.75–1.82 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 3.94–3.97 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.32 (1H, т,  $J = 7.2$ , Ar); 7.42–7.45 (4H, м, Ar); 7.60–7.62 (4H, м, Ar); 9.20 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 424  $[\text{M}]^+$  (12). Найдено, %: C 61.92; H 5.50; N 13.26.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 62.18; H 4.98; N 13.18.

**[3-Амино-5-морфолино-4-фенилазотиофен-2-ил](4-хлорфенил)метанон (4k).** Выход 75%; т. пл. 220–221 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1580 (CO), 2856, 2922, 3029 (C–H), 3264, 3378 (N–H). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 360 (6.49), 450 (5.80). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.78–3.81 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.92–3.95 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.40 (1H, т,  $J = 7.2$ , Ar); 7.40–7.57 (4H, м, Ar); 7.65–7.70 (4H, м, Ar); 9.15 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 426  $[\text{M}]^+$  (20). Найдено, %: C 59.22; H 4.61; N 13.20.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 59.08; H 4.49; N 13.12.

**[3-Амино-5-(азепан-1-ил)-4-фенилазотиофен-2-ил](4-хлорфенил)метанон (4l).** Выход 60%; т. пл. 208–209 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1575 (CO), 2924, 2939, 2941 (C–H), 3260 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.55–1.67 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 1.78–1.96 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.94–3.96 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.30 (1H, т,  $J = 7.4$ , Ar); 7.41–7.46 (4H, м, Ar); 7.55–7.63 (4H, м, Ar); 9.26 (1H, с, NH); 9.36 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 438  $[\text{M}]^+$  (12). Найдено, %: C 63.19; H 5.41; N 12.88.  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: C 62.93; H 5.28; N 12.76.

**[3-Амино-4-фенилазотиофен-2-ил-5-(4-фенилпиперазин-1-ил)](4-хлорфенил)метанон (4m).** Выход 68%; т. пл. 213–214 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1596 (CO), 2839, 2850 (C–H), 3430 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.40–3.42 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 4.11–4.13 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 6.79 (1H, т,  $J = 7.6$ , Ar); 6.92 (2H, д,  $J = 7.2$ , Ar); 7.21 (2H, т,  $J = 7.2$ , Ar); 7.37 (1H, т,  $J = 7.2$ , Ar); 7.49–7.51 (4H, м, Ar); 7.62–7.67 (4H, м, Ar); 9.16 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 501  $[\text{M}]^+$  (16). Найдено, %: C 64.38; H 4.95; N 13.88.  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{OS}$ . Вычислено, %: C 64.60; H 4.82; N 13.95.

**Окисление 3-амино-4-арилазо-5-трет-циклоалкиламинотиофенов 4.** К раствору 1 ммоль 3-амино-4-арилазотиофена **4** в пиридине добавляют 0.364 г (2 ммоль)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , выдерживают при 80 °С и перемешивании 20 ч (ТСХ). Реакционную массу выливают на лёд, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой.

**[2-(4-Метоксифенил)-6-(пирролидин-1-ил)-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5a).** Выход 90%; т. пл. 266–267 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1575 (CO), 2943 (C–H). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 275 (6.25), 348 (6.39), 478 (5.92). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.03–2.17 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 4.63–4.82 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 3.82 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 6.99 и 8.04 (4H, AA'XX',  $J = 8.8$ , Ar);

7.45 и 8.15 (4H, AA'XX',  $J = 8.4$ , Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 438  $[\text{M}]^+$  (100).

Найдено, %: С 60.35; Н 4.23; N 12.84. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 60.20; Н 4.36; N 12.76.

**[2-(4-Метоксифенил)-6-пиперидино-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5b).** Выход 63%; т. пл. 242–243 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1575 (СО), 2860, 2943 (С–Н). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.90–2.02 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 3.85 (3H, с, ОСН<sub>3</sub>); 3.87–3.94 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 4.15–4.22 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 7.05 и 8.05 (4H, AA'XX', *J* = 9.2, Ar); 7.40 и 8.10 (4H, AA'XX', *J* = 8.8, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 452 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 60.73; Н 4.56; N 12.25. C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 60.99; Н 4.67; N 12.37.

**[2-(4-Метоксифенил)-6-морфолино-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5c).** Выход 56%; т. пл. 260–261 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1590 (СО), 2860, 2940 (С–Н). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.87 (3H, с, ОСН<sub>3</sub>); 3.84–3.91 (4H, м, 2СН<sub>2</sub>); 3.92–3.99 (4H, м, 2СН<sub>2</sub>); 7.08 и 8.04 (4H, AA'XX', *J* = 9.2, Ar); 7.49 и 8.05 (4H, AA'XX', *J* = 8.4, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 454 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 58.22; Н 4.32; N 12.53. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 58.08; Н 4.21; N 12.32.

**[6-(Пирролидин-1-ил)-2-фенил-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5d).** Выход 94%; т. пл. 220–221 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1604 (СО). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 272 (6.44), 360 (6.14), 482 (6.07). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.82–1.93 (4H, м, 2СН<sub>2</sub>); 3.23–3.81 (4H, м, 2СН<sub>2</sub>); 7.21–7.58 (3H, м, Ar); 7.65 (2H, д, *J* = 8.4, Ar); 8.30 и 8.63 (4H, AA'XX', *J* = 8.0, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 408 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 61.53; Н 4.02; N 13.81. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 61.68; Н 4.19; N 13.70.

**[6-Пиперидин-2-фенил-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5e).** Выход 52%; т. пл. 198–199 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1595 (СО), 2858, 2939 (СН). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 272 (6.34), 370 (5.99), 523 (5.92). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.62–1.84 (6H, м, 3СН<sub>2</sub>); 3.57–3.71 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 3.96–3.99 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 7.45–7.60 (5H, м, Ar); 8.03 (1H, т, *J* = 8.8, Ar); 8.15–8.21 (3H, м, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 422 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 62.57; Н 4.65; N 13.10. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 62.48; Н 4.53; N 13.25.

**[(6-Морфолино)-2-фенил-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5f).** Выход 63%; т. пл. 210–211 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1589 (СО). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 280 (6.53), 360 (6.25), 540 (6.04). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.63–3.73 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 3.87–3.93 (6H, м, 3СН<sub>2</sub>); 7.43–7.58 (7H, м, Ar); 8.14 (2H, д, *J* = 8.4, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 424 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 59.15; Н 4.12; N 13.34. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 59.36; Н 4.03; N 13.19.

**[2-Фенил-6-(4-фенилпиперазин-1-ил)-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5g).** Выход 94%; т. пл. 219–220 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1589 (СО), 2854, 2943 (С–Н). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.40–3.42 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 3.42–3.45 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 3.63–3.83 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 3.83–3.90 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 6.80–7.00 (4H, м, Ar); 7.20–7.28 (2H, м, Ar); 7.46–7.55 (6H, м, Ar); 8.17–8.22 (2H, м, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 499 [M]<sup>+</sup> (54). Найдено, %: С 64.87; Н 4.75; N 14.15. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>5</sub>OS. Вычислено, %: С 64.73; Н 4.63; N 13.98.

**[6-(Азепан-1-ил)-2-фенил-4Н-тиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазол-2-ий-4-илиден](4-хлорфенил)метанолат (5h).** Выход 53%; т. пл. 230–231 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1596 (СО), 2855, 2960 (С–Н). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.47–1.49 (4H, м, 2СН<sub>2</sub>); 1.70–1.80 (4H, м, 2СН<sub>2</sub>); 3.42–3.60 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 4.09–4.22 (2H, м, СН<sub>2</sub>); 7.46 (1H, т, *J* = 7.2, Ar); 7.53–7.60 (2H, м, Ar); 7.68 (2H, д, *J* = 8.4, Ar); 8.33 и 8.65 (4H, AA'XX', *J* = 8.0, Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 436 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 63.35; Н 4.73; N 13.02. C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>4</sub>OS. Вычислено, %: С 63.22; Н 4.84; N 12.82.

*Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда*

фундаментальных исследований (грант РФФИ 10-03-96084\_р\_урал-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Литвинов, *Успехи химии*, **72**, 75 (2003).
2. В. П. Литвинов, С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, *ХГС*, 579 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 509 (1999)].
3. K. Gevald, M. Rehwald, H. Muller, P. Bellmann, H. Schafer, *Monatsh. Chem.*, **126**, 341 (1995).
4. M. Aginagalde, A. Arietta, R. Zangi, F. P. Cossio, Y. Vara, V. L. Cebolla, A. Delgado-Camon, *J. Org. Chem.*, **75**, 2776 (2010).
5. S. Ceylan, A. Kirschning, C. Frieze, C. Lammel, K. Mazac, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 8950 (2008).
6. И. В. Парамонов, Н. П. Бельская, В. А. Бакулев, *ХГС*, 1416 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 1298 (2001)].
7. И. В. Парамонов, Н. П. Бельская, В. А. Бакулев, *ХГС*, 1572 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 1385 (2003)].
8. Т. Г. Дерябина, Н. П. Бельская, М. И. Кодесс, В. А. Бакулев, *ХГС*, 22 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 18 (2007)].
9. N. P. Belskaya, V. A. Bakulev, T. G. Deryabina, J. O. Subbotina, M. I. Kodess, W. Dehaen, S. Toppet, K. Robeyns, L. Van Meervelt, *Tetrahedron*, **65**, 7662 (2009).

Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: belska@mail.ustu.ru

Поступило 28.02.2011

<sup>a</sup>State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry,  
Nankai University, Tianjin 300071, China