

В. В. Доценко^{1*}, С. Г. Кривоколыско¹

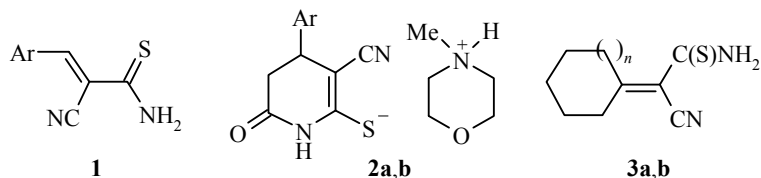
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРИЛ-2-ЦИАНОПРОП-2-ЕНТИОАМИДОВ
С БРОМНИТРОМЕТАНОМ: НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА**

Реакция 3-арил-2-цианопрп-2-ентиоамидов с бромнитрометаном приводит к образованию продуктов окислительной димеризации – (2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис(3-арилакрилонитрилов), строение которых подтверждено встречным синтезом – окислением 3-арил-2-цианопрп-2-ентиоамидов в системе ДМСО–HCl.

Ключевые слова: бромнитрометан, диметилсульфоксид, 1,2,4-тиадиазолы, 2-цианопрп-2-ентиоамиды, цианотиоацетамид, окислительная димеризация.

Благодаря комплексу особых свойств и высокой реакционной способности, бромнитрометан [1] широко используется в практике как реагент для получения различных нитросодержащих продуктов. В реакциях с нуклеофильными агентами бромнитрометан склонен выступать как Br-, H- или O-электрофил, реже – в роли C-электрофила [2, 3]. Определённый интерес представляют реакции BrCH₂NO₂ с S-нуклеофилами. Среди продуктов таких реакций наблюдали дисульфиды [4, 5] и 2-нитротиофены [4–8], нитрометилсульфиды и -сульфоны [2, 5], 5-нитротиазолы [9]. Соединения с тиоамидным фрагментом также реагируют с BrCH₂NO₂ неоднозначно: в зависимости от строения тиоамида, продуктами могут быть тиазолы [5] и 2-нитротиофены [8]. Тиомочевина в присутствии HNO₃ реагирует с образованием динитрата формамидиндисульфида [5]. 3-Цианопиридин-2(1*H*)-тионы реагируют с BrCH₂NO₂ по каскадному механизму с образованием тиено[2,3-*b*]пиридинов [10–15]. Тем не менее в работе [15] отмечалось, что в ряде случаев образуются преимущественно продукты окисления – бис(2-пиридил)дисульфиды.

В продолжение исследований в области реакций гетероциклизации метиленактивных тиоамидов [16–23] мы предприняли попытку синтезировать новые производные 2-нитротиофена реакцией производных цианотиоацетамида – (*E*)-3-арил-2-цианопрп-2-ентиоамидов **1**, 4-арил-6-оксо-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатов **2a,b** и циклоалкилиденцианотиоацетамидов **3a,b** – с бромнитрометаном.

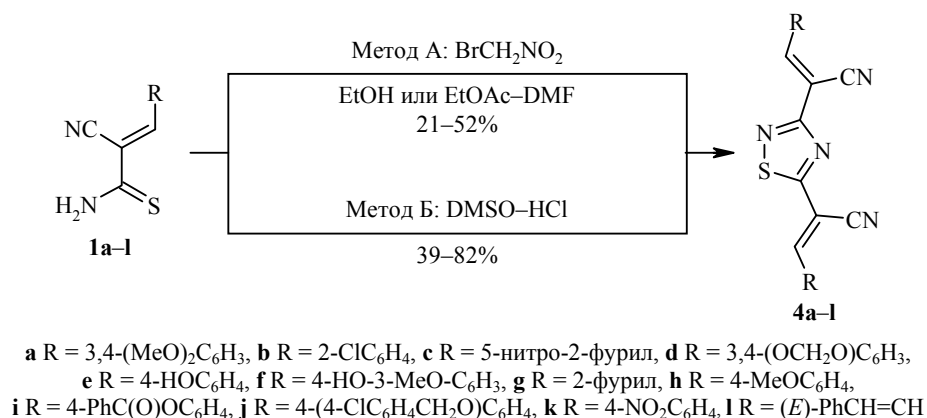


2 a Ar = 4-MeOC₆H₄, **b** Ar = 2-фурил; **3a** n = 0, **b** n = 1

Было установлено, что взаимодействие тиолатов **2a,b** с BrCH₂NO₂ в мягких условиях (EtOH, 25 °C) приводит к осмолению реакционной смеси и образованию сложной смеси неидентифицированных продуктов (ТСХ, ВЭЖХ/МС). Неуспешной также оказалась попытка ввести в реакцию

с BrCH_2NO_2 непредельного тиамида **1a-l** в условиях основного катализа (Et_3N , EtOH , 25°C) – в результате энергичной реакции произошло потемнение и осмоление реакционной смеси. Однако в отсутствие основания бромнитрометан быстро реагирует с тиамидами **1a-l** в EtOH с образованием кристаллических продуктов, идентифицированных как $(2E,2'E)$ -2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис(3-арилакрилонитрилы) **4a-l** (схема 1, метод А). Ввиду невысокой растворимости тиамидов **1b-d,h-k** в спирте, полученные таким способом продукты **4b-d,h-k** содержали в качестве примеси значительные количества исходных тиамидов. В этих случаях более подходящим растворителем оказался EtOAc с добавлением ДМФА. Выходы тиадиазолов **4a-l** по методу А невысокие и в целом не превышают 52%. Образование производных 1,2,4-тиадиазола из первичных тиамидов хорошо известно [24] и является результатом окислительной димеризации, протекающей под действием широкого спектра окислителей. Строение соединений **4a-l** как продуктов окислительной димеризации было подтверждено встречным синтезом из тиамидов **1a-l** путём окисления под действием DMSO-HCl (схема 1, метод Б), в этом случае выходы составляют 39–82%. Система DMSO-HCl ранее зарекомендовала себя в качестве доступного мягкого окислителя, в том числе и при получении 1,2,4-тиадиазолов из тиомочевин [25] и тиамидов [25–28]. Однако тиамиды **3a,b** при обработке как DMSO-HCl , так и BrCH_2NO_2 дают неидентифицированные продукты осмоления.

Схема 1

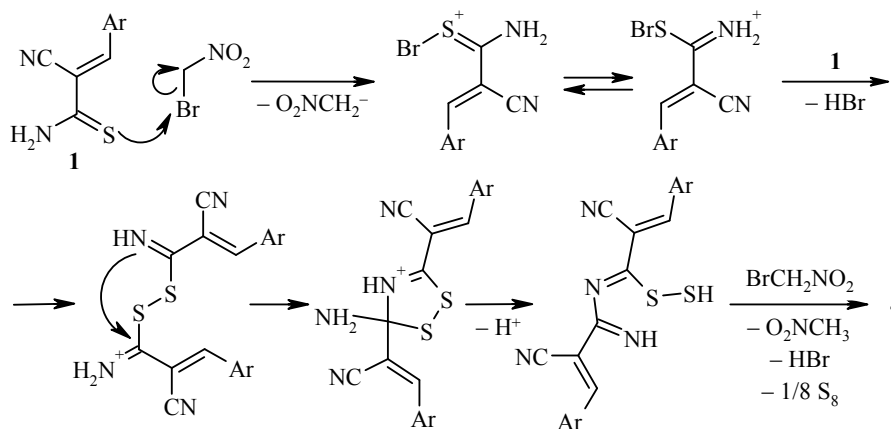


Установлено, что в качестве побочного продукта при получении соединений **4a-l** образуется элементарная сера, а при использовании DMSO-HCl в качестве окислителя – также Me_2S . Мы предполагаем, что взаимодействие тиамидов **1a-l** с бромнитрометаном протекает согласно общему механизму [29] окислительной димеризации тиамидов по приведённой ниже схеме (схема 2).

Соединения **4a-l** представляют собой жёлтые кристаллические продукты, умеренно растворимые в горячих ДМСО и ДМФА, малорастворимые в AcOH и ацетоне, не растворимые в EtOH и Et_2O . Строение соединений **4a-l** подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, а также результатами ВЭЖХ/МС и элементного анализа. Идентичность образцов, полученных по методам А и Б, подтверждается сравнительным анализом данных ТСХ, ВЭЖХ/МС, ИК и ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H соединений **4a-k** обнаруживается удвоенный набор сигналов ароматического заместителя и два синглета протонов CH акрилонитрильного фрагмента в интервале

8.36–8.83 м. д. В ИК спектрах соединений **4a–l** присутствуют интенсивные полосы поглощения при 2208–2221 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям сопряжённых групп С≡N.

Схема 2



Отнесение сигналов атомов углеродов в спектрах ЯМР ¹³C было сделано на основании АРТ-эксперимента для соединения **4f** (см. сопроводительный файл). В спектре ЯМР ¹³C АРТ наблюдаются удвоенный набор сигналов 3-арилакрилонитрильного фрагмента, а также сигналы атомов углерода 1,2,4-тиадиазольного цикла С-5 (184.5 м. д.) и С-3 (168.8 м. д.). Девять пиков в противофазе относятся к сигналам атомов углерода, связанных с нечётным числом протонов: шести С Ar, двух метиновых СН при 149.6 и 150.1 м. д., и одному общему сигналу двух метоксигрупп ОМе при 55.6 м. д.

Таким образом, 3-арил-2-цианопрор-2-ентиамиды легко вступают в реакцию с бромнитрометаном, при этом вместо продуктов нитрометилирования были получены только продукты окислительной димеризации исходных тиоамидов – 2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис(3-арилакрилонитрилы). Бромнитрометан, по отношению к исходным тиоаидам, выступает в роли окислителя, предположительно, как донор Br⁺; при этом образования продуктов бромирования не наблюдалось. Строение полученных 1,2,4-тиадиазолов подтверждено встречным синтезом – окислением 3-арил-2-цианопрор-2-ентиамидов с помощью ДМСО–НСl, а также комплексом спектральных методов. Ввиду невысоких выходов и неэкономичности данный способ получения 1,2,4-тиадиазолов нельзя считать препаративным, более перспективным представляется окисление с использованием ДМСО–НСl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле (соединения **4c,d,j**) и на фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Инфраспек) в таблетках KBr (остальные соединения). Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборах Bruker Avance DPX-300 (300 МГц, соединение **4c**), Varian Unity Plus (400 МГц, соединения **4a,e,g**) и Bruker DRX-500 (500 МГц, соединения **4f,i,k,l**) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ТМС. Спектры ЯМР ¹³C соединений **4f,g,k,l** и спектр ЯМР ¹³C АРТ соединения **4f** записаны на приборе Bruker DRX-500 (125 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ТМС. ВЭЖХ/МС анализ соединений **4a,e–g** проведён на приборе Agilent 1200, колонка Rapid Resolution HT Cartridge 4.6×30 mm, 1,8 μm, Zorbax SB-C18, детекторы DAD и MS, ионизация электрораспылением при атмосферном давлении. ВЭЖХ/МС анализ соединений **4b–d,h–j** проведён на жидкостном хромато-

графе Shimadzu LC-10AD с детекторами Shimadzu SP D-10A UV-Vis (254 нм) и Sedex 75 ELSD, совмещенном с PE SCIEX API 150EX масс-спектрометром, ионизация электрораспылением при атмосферном давлении. Элементный анализ проведён на приборе Carlo Erba Strumentazione 1106 analyzer. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Контроль за индивидуальностью соединений осуществлён ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент ацетон-гексан, 1 : 1, проявитель пары иода, УФ детектор.

Исходные 3-арил-2-цианопр-2-ентиамида **1a-d,f-I** получены конденсацией цианотиоацетамида [17] с альдегидами по известным методикам [30–32]. Бромнитрометан получен бромированием щелочного раствора нитрометана при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5].

(E)-3-(4-Гидроксифенил)-2-цианопр-2-ентиамид (1e). Смесь 210 мг (2.1 ммоль) цианотиоацетамида [17] и 290 мг (2.4 ммоль) 4-гидроксibenзальдегида в 10 мл дист. H_2O нагревают до растворения, добавляют 1 каплю Et_3N , при этом в течение 5 мин выпадает осадок продукта. Смесь перемешивают ещё в течение 1 ч, выдерживают 1 ч при $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$, осадок отфильтровывают, промывают водой и эфиром. Выход 326 мг (76%), жёлтый порошок, т. пл. $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.) (т. пл. $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ [33]). Спектральные характеристики тиамида **1e** идентичны описанным ранее [33]. Тиамид **1e** вводился в реакцию без дополнительной очистки.

Получение 1,2,4-тиадиазолов 4a-I реакцией тиамидов 1a-I с бромнитрометаном (общая методика). А. Суспензию 1.0 ммоль неопределённого тиамида **1a-I** в 5–7 мл EtOH или EtOAc при перемешивании доводят до кипения, при необходимости добавляя по каплям ДМФА до полного растворения тиамида. К полученному светло-красному раствору при перемешивании добавляют 0.14 мл (~ 2.0 ммоль) BrCH_2NO_2 . Реакционная смесь мгновенно осветляется, приобретает сильноокислую реакцию и мутнеет вследствие образования мелкодисперсной серы. Смесь кипятят в течение 30 с, быстро профильтровывают через бумажный фильтр и оставляют на 72 ч для завершения кристаллизации. Кристаллический продукт отфильтровывают, промывают EtOH и петролейным эфиром, полученные соединения **4a-I** перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

Получение 1,2,4-тиадиазолов 4a-I окислением тиамидов 1a-I под действием системы ДМСО- HCl , согласно модифицированной методике [28] (общая методика). Б. К тёплому раствору 1.5 ммоль неопределённого тиамида **1a-I** в 4–5 мл ДМСО при перемешивании в один приём добавляют 0.5 мл (5.9 ммоль) 36% HCl ($d\ 1.19\text{ г/см}^3$), при этом наблюдается изменение окраски реакционной смеси от красной к жёлтой (*Осторожно! Интенсивно выделяется диметилсульфид!*). Смесь при перемешивании нагревают до кипения, быстро профильтровывают через бумажный фильтр, охлаждают и разбавляют 15 мл 2- PrOH . Через 24 ч осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(3,4-диметоксифенил)акрилонитрил] (4a). Выход 42% (метод А), 65% (метод Б), ярко-жёлтые кристаллы, т. пл. $262.5\text{--}264\text{ }^{\circ}\text{C}$ (AcOH-DMF , 2:1), R_f 0.84. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2214 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.84 (6H, с, $2\text{CH}_3\text{O}$); 3.87 (3H, с, CH_3O); 3.89 (3H, с, CH_3O); 7.16 (1H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 7.21 (1H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 7.68 (1H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 7.76–7.77 (3H, м, H Ar); 8.44 (1H, с, CH); 8.47 (1H, с, CH). Масс-спектр, m/z : 461.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: C 62.54; H 4.47; N 12.24. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 62.60; H 4.38; N 12.17.

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(2-хлорфенил)акрилонитрил] (4b). Выход 21% (метод А), 64% (метод Б), бледно-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. $241\text{--}243\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ДМСО). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектры ЯМР ^1H , а также результаты ВЭЖХ/МС и элементного анализа полученных образцов совпадают с данными, приведёнными в работе [28].

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(5-нитро-2-фурил)акрилонитрил] (4c). Выход 44% (метод А), 59% (метод Б), коричнево-зелёный порошок, т. пл. $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ДМСО), R_f 0.60. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.65 (1H, д, $^3J = 4.0$, H Ar); 7.68 (1H, д, $^3J = 4.0$, H Ar); 7.87 (1H, д, $^3J = 4.0$, H Ar); 7.88 (1H, д, $^3J = 4.0$, H Ar); 8.46 (1H, с, CH); 8.59 (1H, с, CH). Масс-спектр, m/z : 411 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК спектры, а также результаты элементного анализа полученных образцов совпадают с данными, приведёнными в работе [28].

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(1,3-бензодиоксол-5-ил)акрилонитрил] (4d). Выход 33% (метод А), 57% (метод Б), ярко-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 241–243 °С (с разл., ДМСО), R_f 0.70. ИК спектры, спектры ЯМР ^1H , а также результаты ВЭЖХ/МС и элементного анализа полученных образцов совпадают с данными, приведёнными в работе [28].

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(4-гидроксифенил)акрилонитрил] (4e). Выход 34% (метод А), 39% (метод Б), ярко-жёлтые кристаллы, т. пл. >250 °С (EtOH), R_f 0.50. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3345 (O–H), 2221 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.96 (2H, д, $^3J = 8.5$, H Ar); 6.99 (2H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 7.98 (2H, д, $^3J = 8.5$, H Ar); 8.04 (2H, д, $^3J = 8.3$, H Ar); 8.43 (1H, с, CH); 8.46 (1H, с, CH); 10.63 (1H, с, OH); 10.88 (1H, с, OH). Масс-спектр, m/z : 373 [M+H] $^+$, 371 [M–H] $^-$. Найдено, %: C 64.63; H 3.33; N 15.07. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 64.51; H 3.25; N 15.04.

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)акрилонитрил] (4f). Выход 25% (метод А), 67% (метод Б), ярко-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 254–256 °С (ацетон–EtOH, 1:1), R_f 0.50. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3497, 3395 (O–H), 2208 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.84 (6H, с, 2CH $_3$ O); 6.94 (1H, д, $^3J = 8.2$, H Ar); 6.97 (1H, д, $^3J = 8.2$, H Ar); 7.55 (1H, д, $^3J = 8.2$, H Ar); 7.65 (1H, д, $^3J = 8.2$, H Ar); 7.73 (1H, с, H Ar); 7.75 (1H, с, H Ar); 8.36 (1H, с, CH); 8.40 (1H, с, CH); 10.26 (1H, уш. с, OH); 10.55 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ, δ , м. д.: 55.6* (CH $_3$ O); 96.2 (=C–CN); 99.4 (=C–CN); 113.3* (CH Ar); 113.9* (CH Ar); 115.9* (CH); 116.1* (CH); 116.5 (C≡N); 116.9 (C≡N); 123.3 (C Ar); 123.6 (C Ar); 125.7* (CH Ar); 126.8* (CH Ar); 147.75 (C Ar); 147.84 (C Ar); 149.6* (C=CH–CN); 150.1* (C=CH–CN); 151.4 (C Ar); 152.6 (C Ar); 168.8 (C-3 тиадиазол); 184.5 (C-5 тиадиазол). Масс-спектр, m/z : 433 [M+H] $^+$, 431 [M–H] $^-$. Найдено, %: C 60.86; H 3.80; N 13.09. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 61.10; H 3.73; N 12.96.

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(2-фурил)акрилонитрил] (4g). Выход 52% (метод А), 76% (метод Б), жёлто-зелёный порошок, т. пл. 207–209 °С (с разл., Me $_2$ CO–EtOH, 1:1), R_f 0.55. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2217 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.87–6.88 (1H, м, H-4 фуран); 6.93–6.94 (1H, м, H-4 фуран); 7.48 (1H, д, $^3J = 3.3$, H-3 фуран); 7.54 (1H, д, $^3J = 3.3$, H-3 фуран); 8.17–8.21 (1H, м, H-5 фуран); 8.27–8.31 (1H, м, H-5 фуран); 8.36 (1H, с, CH); 8.42 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 95.8 (=C–CN); 99.0 (=C–CN); 114.0 (C-4 фуран); 114.5 (C-4 фуран); 115.6 (C≡N); 115.8 (C≡N); 121.6 (C-3 фуран); 124.4 (C-3 фуран); 134.3 (C-5 фуран); 134.4 (C-5 фуран); 148.4 (C=CH–CN); 148.5 (C=CH–CN); 148.6 (C-2 фуран); 150.1 (C-2 фуран); 168.3 (C-3 тиадиазол); 183.9 (C-5 тиадиазол). Масс-спектр, m/z : 321 [M+H] $^+$. Найдено, %: C 59.78; H 2.65; N 17.60. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 59.99; H 2.52; N 17.49.

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(4-метоксифенил)акрилонитрил] (4h). Выход 51% (метод А), 82% (метод Б), светло-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 215 °С (ДМСО – 36% HCl, 10:1), R_f 0.50. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2217 (C≡N). Спектры ЯМР ^1H , а также результаты ВЭЖХ/МС и элементного анализа полученных образцов совпадают с данными, приведёнными в работе [28].

1,2,4-Тиадиазол-3,5-диилбис[3-(E)-2-цианоэтен-2,1-диил]бензол-4,1-диил}-добензоат (4i). Выход 30% (метод А), 67% (метод Б), светло-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 205–207 °С (с разл., ДМСО), R_f 0.60. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2219 (C≡N), 1734 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.56–7.64 (8H, м, H Ar); 7.76–7.78 (2H, м, H Ar); 8.15–8.23 (8H, м, H Ar); 8.66 (2H, уш. с, 2 CH). Результаты ВЭЖХ/МС и элементного анализа полученных образцов совпадают с данными, приведёнными в работе [28].

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(4-[(4-хлорбензил)окси]фенил)акрилонитрил] (4j). Выход 50% (метод А), 66% (метод Б), светло-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 213–215 °С (с разл., ацетон), R_f 0.75. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2220 (C≡N). Спектры ЯМР ^1H , а также результаты ВЭЖХ/МС и элементного анализа полученных образцов совпадают с данными, приведёнными в работе [28].

* Сигналы в противофазе.

(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(4-нитрофенил)акрилонитрил]
(4к). Выход 29% (метод А), выход 37% (метод Б), светло-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. > 250 °С (ДМСО). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2221 (C≡N), 1509 (N–O с), 1344 (N–O ас). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.26–8.29 (4H, м, H Ar); 8.41 (2H, д, $^3J = 8.8$, H Ar); 8.44 (2H, д, $^3J = 8.8$, H Ar); 8.72 (1H, с, CH); 8.77 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 105.1 (=C–CN); 107.5 (=C–CN); 114.9 (C≡N); 115.4 (C≡N); 124.2 (C Ar); 124.3 (C Ar); 131.1 (C Ar); 131.5 (C Ar); 137.7 (C Ar); 138.2 (C Ar); 147.54 (CH=C–CN); 147.55 (CH=C–CN); 148.7 (C Ar); 149.1 (C Ar); 167.6 (C-3 тиадиазол); 183.8 (C-5 тиадиазол). Найдено, %: C 55.94; H 2.55; N 19.30. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 55.81; H 2.34; N 19.53.

(2E,4E,2'E,4'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис(5-фенилпента-2,4-диеннитрил) (4л). Выход 23% (метод А), 56% (метод Б), жёлто-оранжевый порошок, т. пл. > 250 °С (ацетон), R_f 0.85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2216 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.29–7.36 (2H, м, 4,4'-CH); 7.45–7.47 (12H, м, H Ar, 3,3'-CH); 8.31 (1H, д, $^3J = 11.5$) и 8.36 (1H, д, $^3J = 11.0$, 5,5'-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 102.3 (=C–CN); 105.0 (=C–CN); 114.4 (C≡N); 115.1 (C≡N); 123.2 (C Ar); 123.3 (C Ar); 128.2 (C Ar); 128.7 (C Ar); 129.1 (C Ar); 129.2 (C Ar); 130.6 (CH); 131.2 (CH); 134.7 (CH); 135.0 (CH); 146.8 (CH=C–CN); 149.2 (CH=C–CN); 150.2 (C Ar); 151.6 (C Ar); 167.9 (C-3 тиадиазол); 183.2 (C-5 тиадиазол). Найдено, %: C 73.56; H 4.25; N 14.20. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 73.45; H 4.11; N 14.27.

Файл сопроводительной информации доступен на сайте <http://hgs.osi.lv> и содержит спектры ЯМР соединений **1e**, **4a–c**, **e–l** и масс-спектры соединений **4a, e, f, g**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.-M. Zhang, *Synlett*, 1692 (2009).
2. B. R. Fishwick, D. K. Rowles, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 835 (1983).
3. N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, H. Feuer (Ed.), Wiley-VCH, New York, 2001, p. 150.
4. B. R. Fishwick, D. K. Rowles, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 834 (1983).
5. B. R. Fishwick, D. K. Rowles, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1171 (1986).
6. K. Gewald, U. Hain, *Monatsh. Chem.*, **123**, 455 (1992).
7. D. Thomaе, J. C. Rodriguez Dominguez, G. Kirsch, P. Seck, *Tetrahedron*, **64**, 3232 (2008).
8. J. Liebscher, B. Abegaz, A. Areда, *J. Prakt. Chemie*, **325**, 168 (1983).
9. D. Thomaе, E. Perspicace, Z. Xu, D. Henryon, S. Schneider, S. Hesse, G. Kirsch, P. Seck, *Tetrahedron*, **65**, 2982 (2009).
10. R. Niess, H. Eilingsfeld, DE Pat. Appl. 2241717.
11. R. P. Alexander, J. M. Davis, M. C. Hutchings, V. E. Laing, G. P. Trevitt, WO Pat. Appl. 2005042540.
12. Г. В. Клокол, Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, В. П. Литвинов, В. С. Богданов, *Журн. орган. химии*, **25**, 1788 (1989). [*Russ. J. Org. Chem.*, **25**, 1616 (1989).]
13. F. Guerrero, M. A. Siracusa, B. Tornetta, P. Agozzino, L. LaMartina, E. Bousquet, *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 587 (1984).
14. J. E. Campbell, P. Jones, M. C. Hewitt, US Pat. Appl. 2012178748.
15. В. П. Кислый, В. Н. Нестеров, В. В. Семенов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1150 (1999). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **48**, 1139 (1999).]
16. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 134 (2012). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **61**, 136 (2012).]

17. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. В. Половинко, В. П. Литвинов, *XTC*, 328 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 309 (2012).]
18. В. В. Доценко, К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, *XTC*, 689 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 642 (2012).]
19. К. А. Фролов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *XTC*, 1668 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1555 (2012).]
20. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *XTC*, 1680 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1568 (2012).]
21. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, А. Н. Чернега, *XTC*, 716 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 599 (2007).]
22. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Monatsh. Chem.*, **139**, 271 (2008).
23. В. П. Литвинов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Изв. АН, Сер. хим.*, 847 (2005). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **54**, 864 (2005).]
24. R. N. Hurd, G. DeLaMater, *Chem. Rev.*, **61**, 45 (1961).
25. L. Forlani, C. Boga, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 768 (2002).
26. L. Forlani, A. Lugli, C. Boga, A. Bonamartini Corradi, P. Sgarabotto, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 63 (2000).
27. Y. Takikawa, K. Shimada, K. Sato, S. Sato, S. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 995 (1985).
28. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *XTC*, 682 (2013). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 642 (2013).]
29. J. Liebscher, H. Hartmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 1005 (1977).
30. J. S. A. Brunskill, A. De, D. F. Ewing, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 629 (1978).
31. В. Я. Гринштейн, Л. А. Шеринь, *Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим.*, 469 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 5392b (1964).
32. V. D. Dyachenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Mendeleev Commun.*, **8**, 23 (1998).
33. M. A. Aboutabl, M. A. Abdel Aziz, A. A. Magd El Din, H. A. Elwy, H. M. Fahmy, *Monatsh. Chem.*, **122**, 765 (1991).

¹ Лаборатория "ХимЭкс",
Восточноукраинский национальный университет
им. Владимира Даля,
кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина
e-mail: victor_dotsenko@bigmir.net

Поступило 3.04.2014