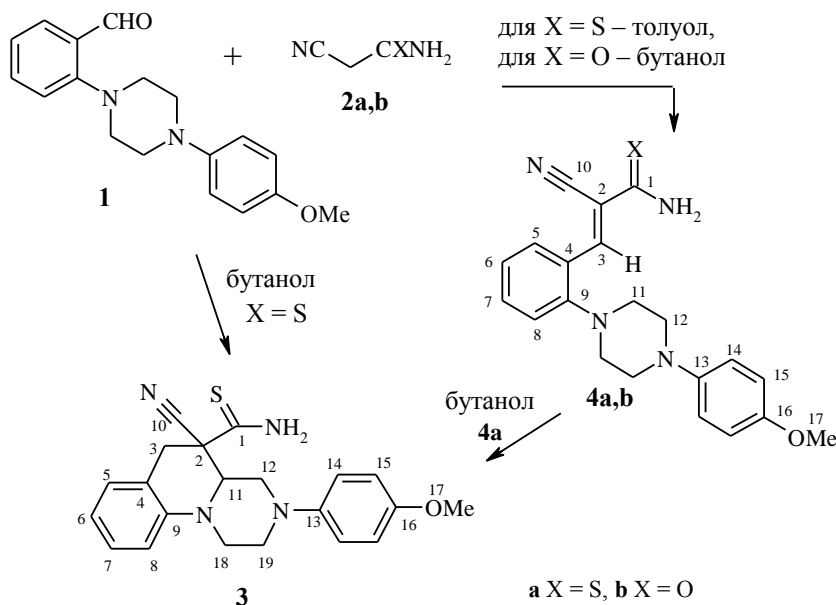


## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ПИПЕРАЗИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА С ЦИАНАЦЕТ(ТИО)АМИДОМ: СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПО МЕХАНИЗМУ "ТРЕТ-АМИНОЭФФЕКТА"

**Ключевые слова:** трет-аминоэффект, конденсация Кневенагеля, диастерео-меры.

В продолжение наших исследований [1] по изучению взаимодействия 2-диалкиламинобензальдегидов с несимметричными СН-активными соединениями были проведены реакции 2-пиперазинобензальдегида **1** с циан-ацеттиоамидом **2a** и цианацетамидом **2b**. Было показано, что при взаимодействии 2-пиперазинобензальдегида **1** с циан-ацеттиоамидом **2a** в бутаноле в течение 2 ч образуется продукт тандема [2] реакций конденсации Кневенагеля и циклизации по механизму "трет-аминоэффекта" [3–6] 2,3,4,4a,5,6-гексагидро-1H-пиазин[1,2-а]хинолин **3**, в то же время реакция бензальдегида **1** с цианацетамидом **2b** останавливается на стадии образования продукта конденсации Кневенагеля **4b** и не приводит к его циклизации даже при продолжительном кипячении. При проведении реакции 2-пиперазинобензальдегида **1** с циан-ацеттиоамидом **2a** в толуоле было



выделено винилпроизводное **4a**, которое при нагревании в бутаноле циклизуется в пиазинохинолин **3**. В результате кипячения бензальдегида **1** с цианацетамидом **2b** в толуоле были выделены исходные соединения.

Следует отметить, что соединение **4a** содержит два асимметрических центра, следовательно, возможно образование двух диастереоизомеров. Было показано, что реакция протекает стереоселективно и приводит к образованию преимущественно одного диастереомера до 95–98%. Протон в положении 11 (см. схему) находится в аксиальном положении, что подтверждается КССВ в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $J = 14.5$  Гц). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнал атома углерода тиокарбамойльной группы наблюдается при 199.88 м. д. в виде триплета ( $J \sim 7.7$  Гц – взаимодействие с двумя аксиальными протонами), что свидетельствует о его аксиальном положении.

Таким образом, мы показали, что циклизация тиоамидов **4a** протекает селективно и приводит к

(4aR\*,5R\*)-изомеру **3**, в то время как амиды **4b** в аналогичных условиях вообще не циклизуются, для циклизации необ-ходим [7] катализатор – кислота Льюиса.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  снимали на приборе Bruker DRX (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС.

**(4aR\*,5R\*)-3-(4-Метоксифенил)-5-циано-2,3,4a,5,6-гексагидро-1H-пирозин[1,2-a]хинолин-5-карботиоамид (3)**. Выход 69%, т. пл. 193 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 10.41 (1H, с, NH); 9.39 (1H, с, NH); 7.17 (1H, д. д,  $J = 8.2, J = 8.3$ , ArH); 7.11 (1H, д,  $J = 8.3$ , ArH); 7.08 (1H, д,  $J = 7.8$ , ArH); 6.91 и 6.88 (4H, АВ,  $J = 9.2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.78 (1H, д. д,  $J = 7.8, J = 8.2$ , ArH); 4.09 (1H, д. д. д,  $J = 11.2, J = 2.6, J = 2.1$ , H-18e); 3.71 (1H, д,  $J = 16.4$ , H-3e); 3.70 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.69 (1H, д. д,  $J = 11.0, J = 3.0$ , H-12e); 3.64 (1H, д. д,  $J = 10.8, J = 3.0$ , H-11a); 3.54 (1H, д. д. д,  $J = 11.8, J = 3.0, J = 2.1$ , H-19e); 3.20 (1H, д,  $J = 16.4$ , H-3a); 2.91 (1H, д. д. д,  $J = 11.9, J = 11.5, J = 3.0$ , H-18a); 2.80 (1H, д. д. д,  $J = 11.9, J = 11.8, J = 2.6$ , H-19a); 2.64 (1H, д. д,  $J = 11.0, J = 10.8$ , H-12a). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 199.88 (C-1), 153.77 (C-16), 144.55 (C-13), 144.04 (C-9), 129.15 (C-7), 127.85 (C-9), 119.04 (C-6), 118.68 (C-10), 118.26 (C-15), 117.98 (C-4), 114.51 (C-14), 113.44 (C-8), 58.44 (C-11), 55.20 (C-16), 53.90 (C-2), 52.00 (C-18), 50.13 (C-12), 46.12 (C-19), 38.54 (C-3). Найдено, %: С 66.81; Н 5.92; N 14.99.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{OS}$ . Вычислено, %: С 66.64; Н 5.86; N 14.80.

**3-(2-(4-(4-Метоксифенил)пиперазин-1-ил)фенил)-2-цианотиоакриламид (4a)**. Выход 81%, т. пл 186 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 10.12 (1H, с, NH); 9.49 (1H, с, NH); 8.49 (1H, с,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7.93 (1H, д. д,  $J = 7.6, J = 1.5$ , ArH); 7.57 (1H, д. д. д,  $J = 8.5, J = 8.3, J = 1.5$ , ArH); 7.24 (1H, д,  $J = 8.3$ , ArH); 7.21 (1H, д. д,  $J = 7.6, J = 8.5$ , ArH); 6.95 (2H, д,  $J = 9.1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.85 (2H, д,  $J = 9.1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.70 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.20–3.25 (4H, м,  $2\text{NCH}_2$ ); 3.06–3.10 (4H, м,  $2\text{NCH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 191.93 (C-1), 153.44 (C-16), 153.06 (C-9), 147.89 (C-3), 145.11 (C-13), 133.13 (C-5), 128.99 (C-7), 125.26 (C-4), 122.53 (C-6), 118.90 (C-8), 117.43 (C-15), 116.14 (C-10), 114.29 (C-14), 111.58 (C-2), 55.17 (C-17), 52.88 (C-11), 49.85 (C-12). Найдено, %: С 76.21; Н 8.03; N 7.55.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 76.16; Н 7.99; N 7.40.

**3-(2-(4-(4-Метоксифенил)пиперазин-1-ил)фенил)-2-цианоакриламид (4b)**. Выход 86%. Т. пл. 210 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.35 (1H, с,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7.91 (1H, д. д,  $J = 7.9, J = 1.3$ , ArH); 7.90 (1H, с, NH); 7.72 (1H, с, NH); 7.56 (1H, д. д. д,  $J = 8.5, J = 7.5, J = 1.3$ , ArH); 7.25 (1H, д,  $J = 7.5$ , ArH); 7.22 (1H, д. д,  $J = 7.3, J = 8.5$ , ArH); 6.95 (2H, д,  $J = 9.1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.84 (2H, д,  $J = 9.1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.70 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.18–3.22 (4H, м,  $2\text{NCH}_2$ ); 3.05–3.10 (4H, м,  $2\text{NCH}_2$ ). Найдено, %: С 76.21; Н 8.03; N 7.55.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 76.16; Н 7.99; N 7.40.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. В. Глухарева, П. Е. Кропотина, М. Ф. Костерина, Ю. И. Нейн, Е. В. Деева, Ю. Ю. Моржерин, *XTC*, 90 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 76 (2007)].
2. Е. В. Дьяченко, Т. В. Глухарева, Е. Ф. Николаенко, А. В. Ткачев, Ю. Ю. Моржерин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1191 (2004).
3. O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **65**, 1 (1996).
4. W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, **109**, 311 (1990).
5. B. Dajka-Halász, Á. A. Földi, K. Ludányi, P. Mátyus, *ARKIVOC*, **iii**, 102 (2008).]
6. E. V. Deeva, T. V. Glukhareva, A. V. Tkachev, Yu. Yu. Morzherin, *Mendeleev Commun.*, **16**, 76 (2006).
7. D. Prajapati, K. J. Borah, *Beilstein J. Org. Chem.*, **3**, 43 (2007).

**Т. В. Глухарева, Е. П. Климова, А. Ю. Платонова,  
Ю. Ю. Моржерин**

Уральский государственный  
технический университет – УПИ,  
Екатеринбург 620002, Россия,  
e-mail: [morzherin@mail.ustu.ru](mailto:morzherin@mail.ustu.ru)

Поступило 08.04.2008