

*Посвящается академику Б. А. Трофимову  
в связи с его 70-летием*

**А. И. Михалева, А. В. Иванов, А. М. Васильцов, И. А. Ушаков,  
Джин Ши Ма<sup>а</sup>, Гуокьянг Янг<sup>а</sup>**

**НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ СЕМИКАРБАЗОНОВ,  
ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И ГУАНИЛГИДРАЗОНОВ  
1-ВИНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ**

Реакцией 1-винилпиррол-2-карбальдегидов с семикарбазидом, тиосемикарбазидом и аминогуанидином получены ранее неизвестные 1-винилпиррольные семикарбазоны, тиосемикарбазоны и гуанилгидразоны с выходами 68.0–90.5%.

**Ключевые слова:** 1-винилпиррол-2-карбальдегиды, гуанилгидразоны, семикарбазоны, тиосемикарбазоны.

Семикарбазоны, тиосемикарбазоны, гуанилгидразоны и металлокомплексы на их основе проявляют противотуберкулезную, антибактериальную, противомаларийную, противовирусную, противоопухолевую, антиконвульсантную и другие виды биологической активности [1–12]. Тиосемикарбазоны гетероциклических альдегидов и кетонов, содержащие химически активные хромофоры =NNH(C=S)–, являются модельными соединениями серусодержащих аналогов пуриновых и пиримидиновых оснований, поэтому изучение их координации с катионами металлов вызывает большой интерес [13]. Так, при взаимодействии тиосемикарбазонов пиррол-2-карбальдегида и 2-ацетилпиррола с галогенидами Zn(II), Cd(II) и Hg(II) образуются комплексы, в которых атом металла тетракоординирован, а лиганд является нейтральным и S-монодентатным [6]. Однако после депротонирования гидразинового фрагмента N<sub>(2)</sub>H обычно происходит изомеризация лиганда в Z-форму и связывание металла в N<sub>(3)</sub>,S-хелатной форме [11].

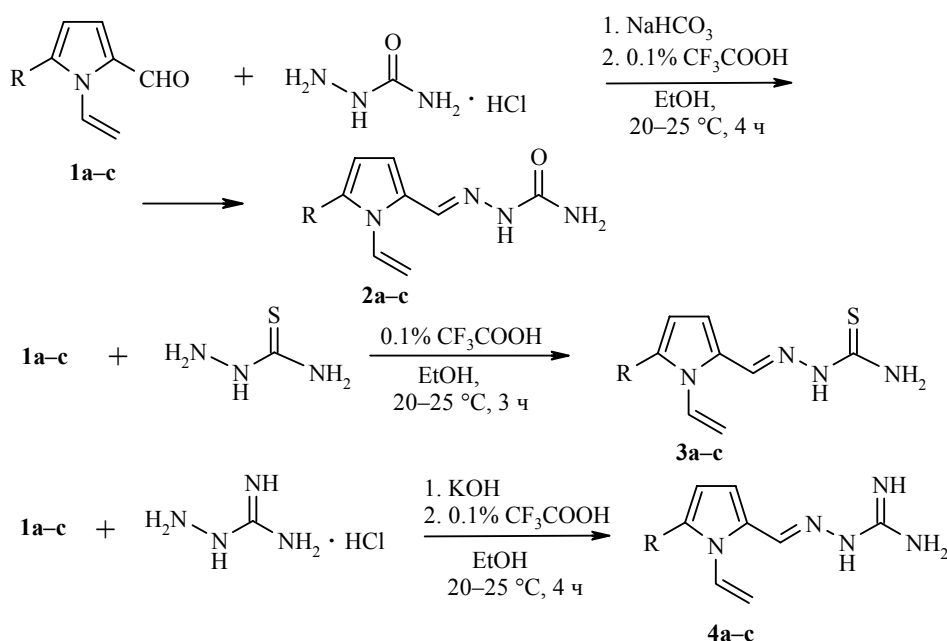
1-Винилпиррол-2-карбальдегиды, ставшие недавно доступными [14], являются удобными строительными блоками для тонкого органического синтеза [15].

В продолжение изучения их химических свойств и с целью получения перспективных фармакологических препаратов на основе 1-винилпирролов [16] в настоящей работе из 1-винилпиррол-2-карбальдегидов **1a–c** синтезированы соответствующие семикарбазоны **2a–c**, тиосемикарбазоны **3a–c** и гуанилгидразоны **4a–c**.

Обычно конденсацию амидогидразинов с альдегидами (в том числе с

пиррол-2-карбальдегидом [13]) проводят в водном или абсолютном этаноле, иногда в присутствии уксусной кислоты, при нагревании и без него [16–18], а в случае гуанилгидразонов – при кипячении (1–12 ч) с добавлением конц. HCl [5, 9]. Однако перемешивание спиртового раствора смеси альдегида **1b** и тиосемикарбазида (20–25 °С, 24 ч) не привело к образованию тиосемикарбазона **3b**. При кипячении в течение 5 ч той же смеси в этаноле выход продукта **3b** составил лишь 7%. Это достаточно неожиданный результат: согласно корреляции Геттлера [19], константы скорости реакции оксимирования всегда меньше констант скорости реакций образования соответствующих семикарбазонов, тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов. В случае же альдегидов **1** оксимирование протекает практически количественно (95–99%) даже без дополнительного нагрева (этанол, 20–25 °С, 3 ч). По-видимому, это является следствием меньших стерических затруднений, вызываемых винильной группой, в случае гидросиламина по сравнению с более объемными амидогидразинами. Известно, что, например, семикарбазоны легко расщепляются при добавлении минеральных кислот [18]. Несмотря на это, мы нашли, что азометины **2–4** образуются с высокими выходами (68.0–90.5%) из карбальдегидов **1** и семикарбазида, тиосемикарбазида и аминогуанидина, соответственно, при перемешивании реагентов в этаноле (20–25 °С, 3 ч) после добавления ~0.1% трифторуксусной кислоты в качестве катализатора.

Гидрохлориды семикарбазида и аминогуанидина предварительно переводили в основания перемешиванием в течение 1 ч при комнатной



**1–4 a R = H, b R = Ph, c R = 2-нафтил**

температуре с эквимольным количеством  $\text{NaHCO}_3$  в первом случае или

КОН – во втором (с  $\text{NaHCO}_3$  образуется нерастворимый карбонат аминокванидина). Расход альдегида **1** контролировали методом ГЖХ. Синтезированные соединения **2–4** представляют собой мелкие окрашенные кристаллы с высокими температурами плавления, хорошо растворимые в ДМСО и ацетоне и умеренно растворимые в хлороформе и диэтиловом эфире.

Преимущества разработанного метода по сравнению с известными заключаются в мягких условиях реакции и простоте ее проведения, что позволяет избежать превращений по винильной группе (особенно в случае гуанилкарбазонов), чувствительной к кислотным реагентам в 1-винилпирролах [16].

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **2–4** удвоения нет, что позволяет сделать вывод об их существовании в растворе в виде одного изомера. Характерными сигналами в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  являются синглет азометинового протона, сигналы протонов пиррольного цикла и N-винильного заместителя. Отнесение сигналов в спектрах проведено с использованием 2М гомо- и гетероядерных экспериментов COSY, NOESY, HSQC, HMBC. На основании характерных значений химических сдвигов азометинового протона (7.85–8.24 м. д.) и прямой КССВ  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  (164–168 Гц) в азометиновом фрагменте [20, 21] установлено, что все соединения **2–4** являются *E*-изомерами.

В ИК спектрах синтезированных соединений наблюдаются характеристичные полосы поглощения винильной ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1639±5  $\text{cm}^{-1}$ ) и азометиновой ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1614±15  $\text{cm}^{-1}$ ) функциональных групп [15, 22]. Для амидных функций  $\text{C}(=\text{X})\text{NH}_2$  характерны полосы валентных колебаний 1693±6 (X = O), 1591±11 (X = S) и 1657±13  $\text{cm}^{-1}$  (X = NH).

Таким образом, разработан общий эффективный метод синтеза ранее неизвестных семикарбазонов, тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов 1-винилпиррол-2-карбальдегидов – перспективных пиррольных лигандов, биологически активных соединений и строительных блоков.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Bruker IFS 25 в таблетках KBr (соединения **2–4**) и в тонком слое (соединение **1c**). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  (соединение **1c**) и  $\text{DMSO-d}_6$  (соединения **2–4**), внутренний стандарт ГМДС. Исходные альдегиды **1a–c** синтезированы согласно известному методу [14]. Контроль за ходом реакции (по убыли альдегида **1**) осуществлялся методом ГЖХ на приборе Agilent 6890N (внутренний стандарт *n*-гексанол). Соединение **1c** синтезировано впервые.

**1-Винил-5-(2-нафтил)пиррол-2-карбальдегид (1c).** Выход 72.0%. Вязкая жидкость малинового цвета. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3295, 3120, 3055, 2957, 2923, 2834, 2805, 2780, 2725, 1664, 1601, 1536, 1489, 1451, 1424, 1361, 1320, 1292, 1271, 1249, 1219, 1133, 1094, 1038, 957, 898, 861, 839, 821, 785, 767, 750, 696, 679, 668, 630, 517, 478. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.69 (1H, с, CHO); 7.97 (1H, с, H аром); 7.88 (3H, м, H аром); 7.54 (3H, м, H аром); 7.52 (1H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.6$ , H<sub>X</sub>); 7.14 (1H, д,  $J = 4$ , H-3); 6.51 (1H, д,  $J = 4.1$ , H-4); 5.12 (1H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.6$ , H<sub>A</sub>); 4.92 (1H, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ , H<sub>B</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 179.51 (COH); 142.33

(C-5); 133.55 (C-2); 133.22 (C аром); 132.99 (C аром); 131.38 (C<sub>α</sub>); 129.07–126.72 (8C, C аром); 124.56 (C-3); 113.15 (C-4); 112.70 (C<sub>β</sub>). Найдено, %: С 83.05; Н 5.83; N 5.12. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO. М 247.30. Вычислено: С 82.57; Н 5.30; N 5.66.

**Взаимодействие N-винилпирролкарбальдегидов 1 с семикарбазидом.** К раствору 10 ммоль альдегида **1** в 25 мл этанола добавляют 1.4 г (12 ммоль) гидрохлорида семикарбазида и 1.0 г (12 ммоль) NaHCO<sub>3</sub>. Смесь перемешивают 1 ч, затем добавляют ~25 мг (~0.1%) CF<sub>3</sub>COOH и перемешивают еще 3 ч. Выпавший осадок продукта **2** отфильтровывают на воронке Шотта, промывают водой, этанолом, сушат в вакууме и получают продукт **2** в виде окрашенных кристаллов.

**2-[(1-Винилпиррол-2-ил)метилен]гидразинкарбоксамид (2a).** Выход 1.27 г (71.5%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 197–199 °С (разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3471, 3302, 3194, 3141, 3060, 2999, 2926, 2855, 1687, 1643, 1603, 1536, 1510, 1461, 1433, 1320, 1283, 1232, 1180, 1138, 1079, 970, 939, 884, 876, 804, 758, 723, 702, 648, 635, 574, 495, 420. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 9.97 (1H, уш. с, NH); 7.73 (1H, д, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.6, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.8, H<sub>X</sub>); 7.85 (1H, с, N=CH); 7.40 (1H, м, H-5); 6.48 (1H, м, H-3); 6.26 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6.22 (1H, м, H-4); 5.31 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.6, H<sub>B</sub>); 4.80 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.8, H<sub>A</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 156.71 (C=O); 133.31 (N=CH); 132.43 (C<sub>α</sub>); 127.15 (C-2); 121.41 (C-5); 114.95 (C-3); 110.74 (C-4); 100.34 (C<sub>β</sub>). Найдено, %: С 53.99; Н 5.90; N 30.91. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O. М 178.19. Вычислено, %: С 53.92; Н 5.66; N 31.44.

**2-[(1-Винил-5-фенилпиррол-2-ил)метилен]гидразинкарбоксамид (2b).** Выход 1.73 г (68.0%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 221–223 °С (разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3473, 3341, 3273, 3211, 3149, 3065, 3038, 2989, 2927, 1686, 1636, 1578, 1550, 1488, 1460, 1414, 1368, 1319, 1286, 1234, 1200, 1139, 1098, 1074, 1027, 1001, 965, 934, 919, 818, 782, 761, 735, 699, 656, 643, 597, 559, 480, 449. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 10.07 (1H, уш. с, NH); 7.90 (1H, с, N=CH); 7.39 (4H, м, H<sub>o,m</sub>); 7.29 (1H, м, H<sub>p</sub>); 7.14 (1H, д, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.6, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.4, H<sub>X</sub>); 6.73 (1H, д, J = 3.7, H-3); 6.35 (1H, д, J = 3.7, H-4); 6.30 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 5.23 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.4, H<sub>A</sub>); 4.87 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.6, H<sub>B</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 157.19 (C=O); 136.18 (C-5); 133.18 (N=CH); 132.39 (C<sub>α</sub>); 132.26 (C<sub>i</sub>); 130.07 (C-2); 128.83 (C<sub>m</sub>); 128.67 (C<sub>o</sub>); 127.49 (C<sub>p</sub>); 113.36 (C<sub>β</sub>); 112.05 (C-3); 111.54 (C-4). Найдено, %: С 65.94; Н 5.54; N 22.24. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. М 254.29. Вычислено, %: С 66.13; Н 5.55; N 22.03.

**2-[(1-Винил-5-(2-нафтил)пиррол-2-ил)метилен]гидразинкарбоксамид (2c).** Выход 2.31 г (76.0%), светло-розовые кристаллы, т. пл. 234–236 °С (разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3473, 3352, 3277, 3216, 3153, 3050, 2930, 1699, 1638, 1625, 1593, 1548, 1503, 1440, 1412, 1387, 1341, 1309, 1287, 1249, 1221, 1195, 1139, 1128, 1087, 1014, 973, 922, 895, 860, 819, 780, 765, 748, 600, 553, 491, 475, 454. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 10.07 (1H, уш. с, NH); 7.97 (1H, с, H аром); 7.96 (1H, с, N=CH); 7.90 (2H, м, H аром); 7.53 (4H, м, H аром); 7.28 (1H, д, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.7, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.3, H<sub>X</sub>); 6.80 (1H, д, J = 3.8, H-3); 6.50 (1H, д, J = 3.8, H-4); 6.36 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 5.26 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.3, H<sub>A</sub>); 4.92 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.7, H<sub>B</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 156.69 (C=O); 135.70 (C-5); 132.89 (C аром); 132.45 (N=CH); 132.19 (C<sub>α</sub>); 131.80, 129.68, 127.87–126.13 (9C, C аром); 130.19 (C-2); 113.03 (C<sub>β</sub>); 111.82 (C-3); 111.75 (C-4). Найдено, %: С 71.76; Н 5.69; N 18.13. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O. М 304.35. Вычислено, %: С 71.04; Н 5.30; N 18.41.

**Взаимодействие N-винилпирролкарбальдегидов 1 с тиосемикарбазидом.**

К раствору 10 ммоль альдегида **1** в 25 мл этанола добавляют 1.1 г (12 ммоль) тиосемикарбазида, ~25 мг (~0.1%) CF<sub>3</sub>COOH и смесь перемешивают 3 ч. Выпавший осадок продукта **3** выделяют и обрабатывают как описано для продукта **2**.

**2-[(1-Винилпиррол-2-ил)метилен]гидразинкарботиоамид (3a).** Выход 1.38 г (71.0%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 203–205 °С (разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3406, 3247, 3156, 3041, 2984, 2814, 1639, 1617, 1602, 1545, 1520, 1471, 1455, 1430, 1360, 1324, 1280, 1229, 1102, 1079, 1059, 966, 938, 872, 846, 790, 737,

727, 680, 645, 619, 589, 568, 535, 500, 442, 406. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 11.14 (1H, уш. с, NH); 8.08 (1H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 8.06 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ); 7.75 (1H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 7.50 (1H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.47 (1H, м,  $\text{H}-5$ ); 6.61 (1H, м,  $\text{H}-3$ ); 6.26 (1H, м,  $\text{H}-4$ ); 5.35 (1H, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ); 4.83 (1H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{A}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 177.13 ( $\text{C}=\text{S}$ ); 136.17 ( $\text{N}=\text{CH}$ ); 132.47 ( $\text{C}_\alpha$ ); 126.48 ( $\text{C}-2$ ); 122.60 ( $\text{C}-5$ ); 116.89 ( $\text{C}-3$ ); 111.11 ( $\text{C}-4$ ); 100.96 ( $\text{C}_\beta$ ). Найдено, %: С 50.08; Н 5.38; N 28.26; S 16.44.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ . М 194.25. Вычислено, %: С 49.47; Н 5.19; N 28.84; S 16.50.

**2-[(1-Винил-5-фенилпиррол-2-ил)метилен]гидразинкарботиоамид (3b).** Выход 1.93 г (71.5%), желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 206–208 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3425, 3386, 3242, 3032, 2991, 1644, 1589, 1550, 1503, 1464, 1448, 1415, 1393, 1341, 1325, 1299, 1238, 1116, 1076, 1056, 966, 919, 851, 804, 780, 762, 700, 669, 620, 519, 441. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 11.24 (1H, уш. с, NH); 8.12 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ); 8.01 (1H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.59 (1H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.40 (4H, м,  $\text{H}_\text{o}$ ,  $\text{H}_\text{m}$ ); 7.29 (1H, м,  $\text{H}_\text{p}$ ); 7.12 (1H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.4$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 6.87 (1H, д,  $J = 3.9$ ,  $\text{H}-3$ ); 6.37 (1H, д,  $J = 3.9$ ,  $\text{H}-4$ ); 5.26 (1H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.4$ ,  $\text{H}_\text{A}$ ); 4.92 (1H, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 177.22 ( $\text{C}=\text{S}$ ); 137.16 ( $\text{C}-5$ ); 135.92 ( $\text{N}=\text{CH}$ ); 132.12 ( $\text{C}_\alpha$ ); 132.07 ( $\text{C}_\text{i}$ ); 129.41 ( $\text{C}-2$ ); 128.81 ( $\text{C}_\text{m}$ ); 128.66 ( $\text{C}_\text{o}$ ); 127.64 ( $\text{C}_\text{p}$ ); 113.77 ( $\text{C}_\beta$ ); 113.44 ( $\text{C}-3$ ); 111.75 ( $\text{C}-4$ ). Найдено, %: С 61.66; Н 5.53; N 21.01; S 11.80.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$ . М 270.35. Вычислено, %: С 62.20; Н 5.22; N 20.72; S 11.86.

**2-[(1-Винил-5-(2-нафтил)пиррол-2-ил)метилен]гидразинкарботиоамид (3c).** Выход 2.90 г (90.5%), желтые кристаллы, т. пл. 238–240 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3523, 3454, 3373, 3258, 3161, 3123, 3048, 2986, 2814, 1635, 1607, 1581, 1553, 1506, 1472, 1450, 1412, 1385, 1362, 1344, 1322, 1292, 1250, 1224, 1135, 1112, 1091, 1060, 1015, 922, 856, 821, 803, 785, 752, 669, 645, 479, 447. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 11.31 (1H, уш. с, NH); 8.20 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ); 8.15 (1H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.98 (1H, с,  $\text{H}$  аром); 7.91 (2H, м,  $\text{H}$  аром); 7.66 (1H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 7.52 (4H, м,  $\text{H}$  аром); 7.28 (1H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.3$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 6.96 (1H, д,  $J = 3.9$ ,  $\text{H}-3$ ); 6.54 (1H, д,  $J = 3.9$ ,  $\text{H}-4$ ); 5.30 (1H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.3$ ,  $\text{H}_\text{A}$ ); 4.98 (1H, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 177.09 ( $\text{C}=\text{S}$ ); 136.67 ( $\text{C}-5$ ); 135.32 ( $\text{N}=\text{CH}$ ); 132.85 ( $\text{C}$  аром); 132.03 ( $\text{C}_\alpha$ ); 131.87, 129.43–126.24 ( $9\text{C}$ ,  $\text{C}$  аром); 129.55 ( $\text{C}-2$ ); 113.53 ( $\text{C}_\beta$ ); 113.22 ( $\text{C}-3$ ); 111.99 ( $\text{C}-4$ ). Найдено, %: С 67.45; Н 5.24; N 17.47; S 9.84.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ . М 320.41. Вычислено, %: С 67.48; Н 5.03; N 17.49; S 10.01.

**Взаимодействие N-винилпирролкарбальдегидов 1 с амингуанидином.** К раствору 10 ммоль альдегида **1** в 25 мл этанола добавляют 1.3 г (12 ммоль) гидрохлорида амингуанидина и 0.78 г (12 ммоль)  $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Смесь перемешивают 1 ч, затем добавляют ~25 мг (~0.1%)  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и продолжают перемешивание еще 3 ч. Выпавший осадок продукта **4** выделяют и обрабатывают как продукт **2**.

**2-[(1-Винилпиррол-2-ил)метилен]гидразинкарбоксимидамид (4a).** Выход 1.22 г (69.0%), оранжевые кристаллы, т. пл. 186–188 °С (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3454, 3359, 3099, 2964, 2848, 1644, 1619, 1595, 1539, 1444, 1428, 1362, 1332, 1312, 1278, 1222, 1182, 1155, 1078, 970, 934, 864, 801, 793, 725, 702, 690, 590, 524, 418. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.01 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ); 7.92 (1H, д, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{X}$ ); 7.32 (1H, м,  $\text{H}-5$ ); 6.36 (1H, м,  $\text{H}-3$ ); 6.18 (1H, м,  $\text{H}-4$ ); 5.67 (2H, уш. с, NH); 5.46 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 5.26 (1H, д,  $^3J_{\text{B,X}} = 15.7$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ); 4.72 (1H, д,  $^3J_{\text{A,X}} = 8.8$ ,  $\text{H}_\text{A}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 159.59 ( $\text{C}=\text{NH}$ ); 137.21 ( $\text{N}=\text{CH}$ ); 132.98 ( $\text{C}_\alpha$ ); 129.48 ( $\text{C}-2$ ); 119.86 ( $\text{C}-5$ ); 113.31 ( $\text{C}-3$ ); 110.56 ( $\text{C}-4$ ); 98.81 ( $\text{C}_\beta$ ). Найдено, %: С 55.30; Н 5.86; N 38.84.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5$ . М 177.21. Вычислено, %: С 54.22; Н 6.26; N 39.52.

**2-[(1-Винил-5-фенилпиррол-2-ил)метилен]гидразинкарбоксимидамид (4b).** Выход 2.05 г (80.8%), светло-оранжевые кристаллы, т. пл. 192–194 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3484, 3373, 3318, 3161, 3108, 1662, 1638, 1598, 1550, 1529, 1467, 1447, 1416, 1401, 1367, 1328, 1285, 1230, 1200, 1160, 1075, 1029, 1008, 970, 933, 901, 817, 777, 757, 733, 701, 657, 615, 523, 494, 462. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.

(*J*, Гц): 8.02 (1H, с, N=CH); 7.40 (4H, м, H<sub>о</sub>, H<sub>м</sub>); 7.30 (1H, д, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.7, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.3, H<sub>X</sub>); 7.27 (1H, м, H<sub>p</sub>); 6.59 (1H, д, *J* = 3.9, H-3); 6.30 (1H, д, *J* = 3.9, H-4); 5.73 (2H, уш. с, NH); 5.39 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 5.13 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.3, H<sub>A</sub>); 4.76 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.7, H<sub>B</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 159.60 (C=NH); 136.32 (N=CH); 134.77 (C-5); 132.63 (C<sub>i</sub>); 132.56 (C<sub>a</sub>); 132.17 (C-2); 128.32 (C<sub>m</sub>); 128.25 (C<sub>o</sub>); 126.68 (C<sub>p</sub>); 111.33 (C-4); 111.27 (C<sub>β</sub>); 110.66 (C-3). Найдено, %: C 66.09; H 6.23; N 28.00. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>. M 253.31. Вычислено, %: C 66.38; H 5.97; N 27.65.

**2-[(1-Винил-5-(2-нафтил)пиррол-2-ил)метилен]гидразинкарбоксимид (4с).** Выход 2.61 г (86.0%), светло-розовые кристаллы, т. пл. 210–212 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3400, 3332, 3236, 3163, 3052, 2991, 2895, 2834, 1670, 1639, 1624, 1548, 1506, 1468, 1447, 1411, 1384, 1341, 1323, 1291, 1252, 1224, 1208, 1194, 1155, 1131, 1079, 1022, 959, 939, 899, 862, 823, 782, 754, 743, 726, 671, 625, 478, 448. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.98 (2H, уш. с, NH); 8.24 (1H, с, N=CH); 7.99 (1H, с, H аром); 7.92 (2H, м, H аром); 7.68 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.54 (4H, м, H аром); 7.32 (1H, д, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.2, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.3, H<sub>X</sub>); 7.02 (1H, д, *J* = 3.9, H-3); 6.57 (1H, д, *J* = 3.9, H-4); 5.33 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 8.3, H<sub>A</sub>); 5.01 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 15.2, H<sub>B</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 154.99 (C=NH); 139.25 (N=CH); 137.10 (C-5); 132.84 (C аром); 132.02 (C<sub>ω</sub>); 131.95, 129.28, 127.95–126.34 (9C, C аром); 128.81 (C-2); 113.99 (C<sub>β</sub>); 113.99 (C-3); 112.05 (C-4). Найдено, %: C 71.30; H 5.88; N 22.82. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>. M 303.37. Вычислено, %: C 71.27; H 5.65; N 23.09.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект РФФИ-ГФЕН 06-03-39003) и Президиума СО РАН (проект 8.20).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Н. Елохина, А. Е. Александрова, А. С. Нахманович, Р. А. Щеглова, З. В. Карнаухова, Т. И. Виноградова, И. Д. Калихман, Пат. РФ 1621449 (1993); *Chem. Abstr.*, **126**, 312253 (1997).
2. A. Castiñeiras, R. Carballo, T. Pérez, *Polyhedron*, **20**, 441 (2001).
3. Lefevre-Groboillot, S. Dijols, J.-L. Boucher, J.-P. Mahy, R. Ricoux, A. Desbois, J.-L. Zimmermann, D. Mansuy, *Biochemistry*, **40**, 9909 (2001).
4. X. Du, C. Guo, E. Hansell, P. S. Doyle, C. R. Caffrey, T. P. Holler, J. H. McKerrow, F. E. Cohen, *J. Med. Chem.*, **45**, 2695 (2002).
5. S. Fukumoto, E. Imamiya, K. Kusumoto, S. Fujiwara, T. Watanabe, M. Shiraishi, *J. Med. Chem.*, **45**, 3009 (2002).
6. T. S. Lobana, Rekha, R. J. Butcher, *Trans. Metal Chem.*, **29**, 291 (2004).
7. A. G. Quiroga, C. N. Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 119 (2004).
8. A. Andreani, M. Granaiola, A. Leoni, A. Locatelli, R. Morigi, M. Rambaldi, G. Lenaz, R. Fato, C. Bergamini, G. Farruggia, *J. Med. Chem.*, **48**, 3085 (2005).
9. T. S. Zatsepin, D. A. Stetsenko, M. J. Gait, T. S. Oretskaya, *Bioconjugate Chem.*, **16**, 471 (2005).
10. D. Sriram, P. Yogeeswari, R. Thirumurugan, R. K. Pavana, *J. Med. Chem.*, **49**, 3448 (2006).
11. T. S. Lobana, Rekha, R. J. Butcher, A. Castiñeiras, E. Bermejo, P. V. Bharatam, *Inorg. Chem.*, **45**, 1535 (2006).
12. E. López-Torres, U. Abram, *Inorg. Chem.*, **47**, 2890 (2008).
13. T. S. Lobana, A. Sánchez, J. S. Casas, A. Castiñeiras, J. Sordo, M. S. García-Tasende, E. M. Vázquez-López, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289 (1997).
14. A. I. Mikhaleva, A. B. Zaitsev, A. V. Ivanov, E. Yu. Schmidt, A. M. Vasil'tsov,

- В. А. Трофимов, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3693 (2006).
15. А. М. Vasil'tsov, А. V. Ivanov, I. A. Ushakov, А. I. Mikhaleva, В. А. Трофимов, *Synthesis*, 452 (2007).
  16. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилпирролы*, Наука, Новосибирск, 1984.
  17. И. Губен, *Методы органической химии*, Главхимлит, Москва, 1935, т. 3, вып. 2, с. 64.
  18. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Химия, Москва, 1976, с. 477.
  19. Л. Гаммет, *Основы физической органической химии*, Мир, Москва, 1972, с. 452.
  20. G. J. Karabatsos, R. A. Taller, *Tetrahedron*, **24**, 3347 (1968).
  21. P. E. Hansen, *Prog. NMR Spectrosc.*, **4**, 175 (1981).
  22. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*, Мир, Москва, 1976.

*Иркутский институт химии*  
им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033  
e-mail: mikh@irioch.irk.ru

Поступило 29.04.2008

<sup>a</sup>CAS Key Laboratory of Photochemistry,  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences,  
Beijing 100080, China  
e-mail: jsma@iccas.ac.cn

---