

И. В. Пармонов, Н. П. Бельская, В. А. Бакулев

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (АРИЛГИДРАЗОНО)ЦИАНОТИОАЦЕТАМИДОВ С ГАЛОГЕНКЕТОНАМИ

Изучено взаимодействие (арилгидразон)цианотиоацетамидов с хлорацетоном и фенацилбромидами. Показано, что в зависимости от исходных тиоамидов и галогенкетонов его продуктами являются производные либо тиазола, либо 4,5-дигидротиофена.

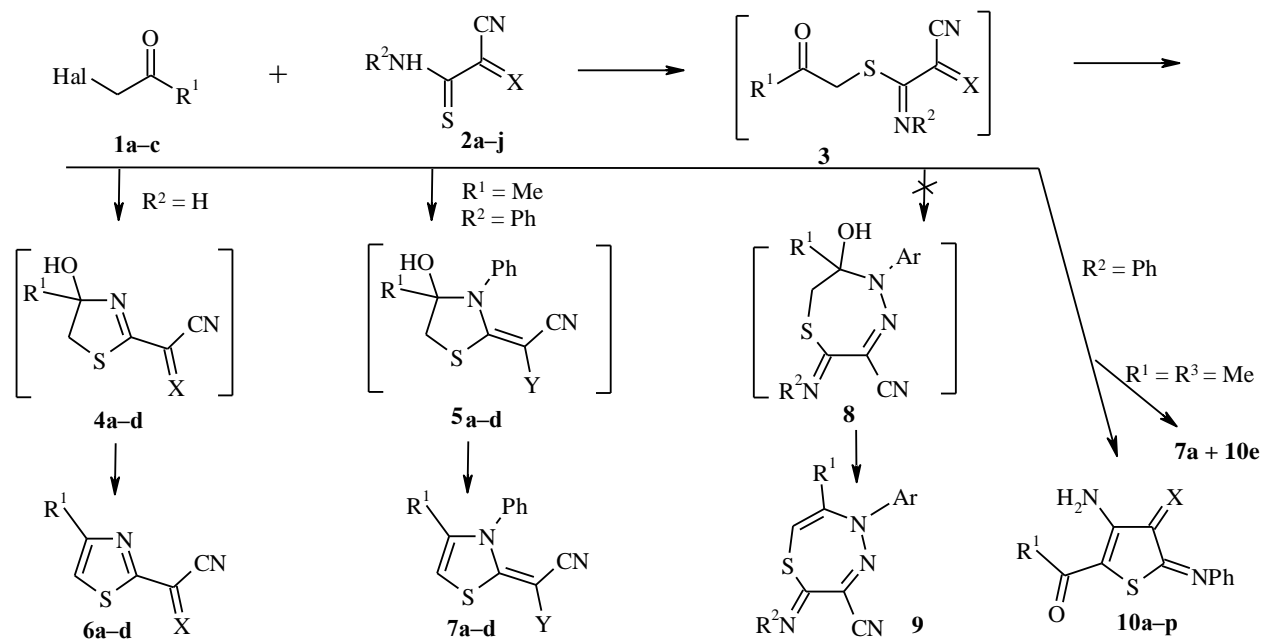
**Ключевые слова:** (арилгидразон)тиоацетамиды, галогенкетоны, тиазолы, тиоамидная группа, тиоимидаты, тиофены, циклоконденсация.

Тиоамиды благодаря многообразию химических свойств находят широкое применение в синтетической органической химии, в том числе в синтезе гетероциклов [1–3]. Так, при взаимодействии хлорацетона (**1a**) или  $\alpha$ -бромацетофенона с цианоацетамидом или N-цианотиоацетанилидом **2** ( $R^2 = Ph$ ,  $X = H_2$ ) через промежуточные соединения **3–5** синтезированы производные тиазола типа **6** ( $X = H_2$ ,  $R^1 = Me$ ,  $Ph$ ) или **7** ( $Y = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $Ph$ ) (см. схему) [1, 4].

В настоящей работе изучено взаимодействие хлорацетона **1a** и фенацилбромидов **1b,c** с различными (арилгидразон)цианотиоацетамидами **2a–j** с целью выяснения влияния арилгидразонного фрагмента, заместителя в тиоамидной группе и строения галогенкетона на протекание этого процесса, а также синтеза новых серосодержащих гетероциклических соединений (см. схему).

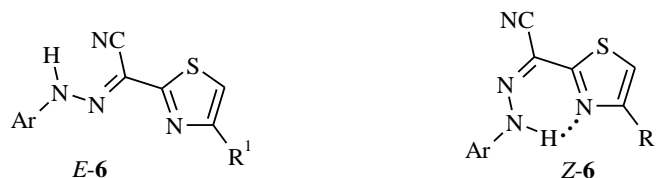
Показано, что реакции галогенкетонов **1** с тиоамидами **2a,b**, имеющими незамещенную амидную группу ( $R^2 = H$ ), независимо от типа кетона и природы арилгидразонной группы приводят к образованию 4- $R^1$ -2-(арилгидразон)цианометилтиазолов **6a–d**. При этом с помощью ТСХ в реакционной массе во всех случаях нам удалось зафиксировать образование трех продуктов – замещенного тиазола **6**, а также предположительно промежуточных соединений **3** и **4**. Последние в условиях реакции быстро превращаются в тиазолы **6**.

ИК спектры продуктов **6a–d** имеют полосу поглощения валентных колебаний связи  $C=N$  в области 2190–2200, а также полосы в области 3240–3420  $cm^{-1}$ , характерные для валентных колебаний группы NH. В спектре ЯМР  $^{13}C$  тиазола **6a** (табл. 1) наблюдаются сигналы атомов углерода бензольного цикла при 114.6, 116.5, 135.7 и 156.9 м. д., присущие арилгидразонпроизводным [5]. Наличие в полученном соединении арилгидразонной группы противоречит структуре производных тиадиазепина типа **8**, **9** и подтверждает образование тиазольного цикла в исследуемой реакции.



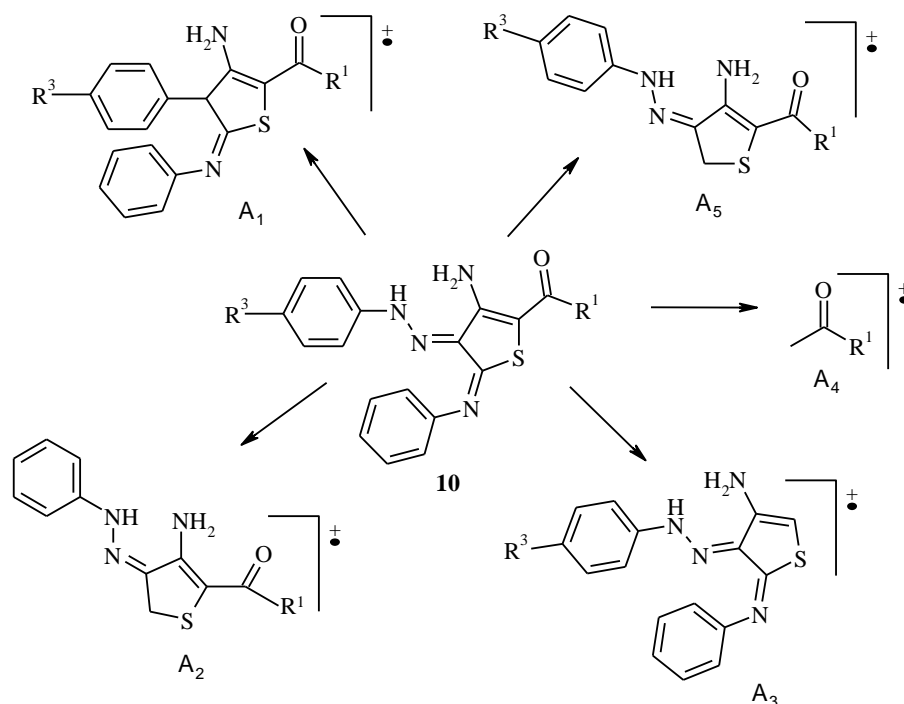
**1 a** Hal = Cl, **b,c** Hal = Br, **a**  $R^1 = Me$ ; **b**  $R^1 = C_6H_4Me-p$ , **c**  $R^1 = C_6H_4NO_2-p$ , **2, 4, 6, 10** X = N-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>3</sup>-p; **2 a, b**  $R^2 = H$ , **c-j**  $R^2 = Ph$ , **a, c**  $R^3 = NO_2$ , **b, h**  $R^3 = OMe$ ; **d**  $R^3 = COOC_2H_5$ , **e**  $R^3 = Cl$ , **f**  $R^3 = H$ , **g**  $R^3 = Me$ , **i**  $R^3 = OEt$ , **j**  $R^3 = OH$ ; **4, 6 a, b**  $R^1 = Me$ , **c, d**  $R^1 = C_6H_4Me-p$ , **a, d**  $R^3 = NO_2$ ; **b, c**  $R^3 = OMe$ ; **5, 7** Y = -N = NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>3</sup>-p; **7 a-d**  $R^1 = Ph$ , **a**  $R^3 = Me$ , **b**  $R^3 = OMe$ , **c**  $R^3 = OEt$ , **d**  $R^3 = OH$ , **8, 9** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>3</sup>-p; **10 a-e**  $R^1 = Me$ , **f-m**  $R^1 = C_6H_4Me-p$ , **n-p**  $R^1 = C_6H_4NO_2-p$ , **a, f, n**  $R^3 = NO_2$ ; **b, g**  $R^3 = COOEt$ , **c, h**  $R^3 = Cl$ , **d, i**  $R^3 = H$ , **e, j, o**  $R^3 = Me$ ; **k**  $R^3 = OMe$ , **l**  $R^3 = OEt$ , **m**  $R^3 = OH$ , **p**  $R^3 = OEt$

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6a–d** (табл. 1) наряду с сигналами протонов бензольного цикла ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) присутствуют удвоенные сигналы (по два синглета) протона тиазольного цикла (5-H), протона группы NH гидразонного фрагмента, а также группы 4-Me (соединение **6a,b**) или 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -*p* (соединение **6c,d**). Двойной набор указанных сигналов в спектрах может быть следствием существования тиазолов **6** в форме *E*- и *Z*-изомеров, причем для *Z*-изомера возможна стабилизация за счет образования ВМВС.



Таким образом, реакции галогенкетонов **1a,b** с тиоамидами **2a,b** протекают исключительно с участием незамещенной тиоамидной группы и приводят к образованию индивидуальных тиазолов **6**.

Исследование реакции галогенкетонов **1a–c** с *N*-фенилтиокарбамоилпроизводными **2c–j** показало, что введение фенильного заместителя в тиоамидную группу молекулы арилгидразонов приводит к существенным изменениям в направлении циклизации образующегося на первой стадии тиоимидата **3**.



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  тиазолов **6a–d**

Соединение	Химические сдвиги (DMSO-d <sub>6</sub> ), $\delta$ , м. д. (KCCB, J, Гц)					
	NH (1H, два уш. с)	5-H (1H, два с)	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me- <i>p</i> , (3H, два с)	4-Me (3H, два с)	R <sup>3</sup> (3H, два с, OMe)	H <sub>Ar</sub>
<b>6a</b>	12.22 и 14.03	7.39 и 7.71	–	2.42 и 2.58	–	7.57 и 8.25 (4H, AA'BB', J = 9.2)
<b>6b*</b>	11.70 и 13.97	7.23 и 7.56	–	2.50 и 2.54	3.75 и 3.77	6.96, 6.99, 7.37 и 7.57 (4H, AA'BB'+AA'BB', J = 9.1)
<b>6c</b>	11.82 и 14.02	7.99 и 8.29	2.35 и 2.38	–	3.76 и 3.78	6.96–7.05 (2H, м); 7.25–7.40 (2H, м); 7.84–7.94 (4H, м)
<b>6d</b>	12.02 и 13.95	7.97 и 8.30	2.34 и 2.37	–	–	7.02, 7.06, 7.51 и 7.54 (4H, AA'BB' + AA'BB', J = 8.6), 7.87, 7.94 и 8.24 (4H, AA'BB' + AA'BB', J = 8.6)

\* Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 17.04 (CH<sub>3</sub>), 55.56 (OCH<sub>3</sub>), 106.4 (C–CN), 113.9 (CH<sub>тиаз</sub>), 114.8, 116.5, 156.9 (C<sub>Ar</sub>), 117.0 (CN), 153.5 (CCH<sub>3</sub>), 160.0 (C<sub>тиаз</sub>).

## Спектральные характеристики тиазолидинов 7 и 3-аминотиофенов 10

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$			Спектр ЯМР $^1\text{H}$ (ДМСО- $d_6$ ), $\delta$ , м. д. (KCCB, $J$ , Гц)					
	NH	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	NH (1H, уш. с)	$\text{NH}_2$ (2H, уш. с)	4-Me или 2-COMe (3H, с)	5-H (1H, с)	$\text{R}^3$	$\text{H}_{\text{Ar}}$
<b>7b</b>	–	2190	–	–	–	1.93	7.03	3.78 (3H, с, OMe)	6.95 и 7.42 (4H, AA'BB', $J = 8.9$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.58–7.64 (5H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
<b>7c</b>	–	2190	–	–	–	1.92	6.81	1.36 (3H, т, $J = 6.71$ , $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.02 (2H, к, $J = 6.71$ , $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )	6.84–6.87 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.30–7.53 (4H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.53–7.70 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
<b>7d</b>	–	2200	–	–	–	1.91	6.85	9.39 (1H, уш. с, OH)	6.73 и 7.31 (4H, AA'BB', $J = 8.45$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.47–7.49 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.58–7.60 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
<b>7a + 10e</b>	–	–	–	13.15	7.6	2.10 и 1.93	– 6.85	2.32 и 2.37 (6H, два с, $2\text{CH}_3$ )	7.11–7.14 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.21–7.24 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.35–7.49 (8H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.53–7.70 (4H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$ )
<b>10a</b>	3480, 3330	–	1640	13.93	7.82	2.12	–	–	7.28–7.34 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.38–7.41 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.49–7.55 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.97 и 8.26 (4H, AA'BB', $J = 9.16$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ )
<b>10b</b>	3430, 3300	–	1710 1610	13.75	7.87	2.11	–	1.34 (3H, с, $J = 7.1$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.32 (2H, с, $J = 7.1$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.26–7.32 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.38–7.42 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.48–7.54 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.87 и 8.26 (4H, AA'BB', $J = 8.85$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ )
<b>10c</b>	3390, 3280	–	1630	12.81	7.87	2.12	–	–	7.25–7.30 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.45–7.61 (6H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.88–7.95 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ )
<b>10d</b>	3390, 3260	–	1620	13.42	7.73	2.10	–	–*	7.28–7.34 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.34–7.51 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ); 7.76–7.79 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )

\* См.  $\text{H}_{\text{Ar}}$ .

## Масс-спектры 3-аминотиофенов 10а–р

Соединение	<i>m/z</i> (I, %)					
	[M] <sup>+</sup> *	Φ <sub>1</sub>	Φ <sub>2</sub>	Φ <sub>3</sub>	Φ <sub>4</sub>	Φ <sub>5</sub>
<b>10a</b>	381 (100)	352 (18.48)	244 (63.35)	338 (6.36)	–	–
<b>10b</b>	408 (100)	379 (32.30)	244 (57.56)	365 (7.11)	–	316 (1.50)
<b>10c</b>	370 (100)	341 (27.37)	244 (37.99)	327 (5.78)	–	278 (1.56)
<b>10d</b>	336 (41.42)	307 (10.40)	244 (14.87)	293 (3.64)	–	244 (14.87)
<b>10e</b>	350 (72.53)	303 (4.03)	244 (20.09)	289 (1.08)	–	258 (2.07)
<b>10f</b>	458 (51.94)	428 (12.51)	320 (11.83)	–	119 (100)	365 (0.29)
<b>10g</b>	484 (100)	455 (19.87)	320 (16.31)	365 (1.48)	119 (88.77)	392 (1.07)
<b>10h</b>	447 (33.80)	418 (9.15)	–	–	–	355 (100)
<b>10i</b>	412 (100)	383 (14.70)	320 (15.53)	293 (2.18)	119 (74.79)	320 (15.53)
<b>10j</b>	426 (100)	397 (95.68)	320 (13.65)	307 (5.40)	119 (100)	334 (1.25)
<b>10k</b>	442 (89.49)	413 (32.45)	320 (10.46)	323 (2.40)	119(100)	350 (1.44)
<b>10l*</b>	457 (23.03)	427 (10.02)	320 (3.62)	–	119 (57.22)	–
<b>10m</b>	428 (92.48)	399 (32.05)	320 (17.05)	309 (3.36)	119 (100)	336 (1.74)
<b>10n</b>	488 (12.28)	459 (5.53)	351 (7.68)	338 (2.18)	150 (46.87)	–
<b>10o</b>	457 (100)	428 (37.74)	351 (17.24)	307 (4.94)	150 (24.65)	365 (2.54)
<b>10p</b>	487 (100)	458 (5.70)	351 (13.62)	337 (3.85)	150 (30.05)	395 (2.29)

\* Для соединения **10l** зарегистрирован ион [M]<sup>+</sup> +1.

## Спектральные характеристики 3-аминотиофенов 10f–p

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$			Спектр ЯМР $^1\text{H}$ (ДМСO-d <sub>6</sub> ), $\delta$ , м. д. (KCCB, J, Гц)				
	NH	CH	C=O	NH (1H, уш. с)	NH <sub>2</sub> (2H, уш. с)	R <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me (3H, с) (R <sup>1</sup> )	H <sub>Ar</sub>
<b>10f</b>	3450 3320	2980 2930	1600	13.67	8.34	–	2.34	7.26 и 7.50 (4H, AA'BB', J = 8.5, H <sub>Ar</sub> ); 7.28 (1H, д, J = 8.2, H <sub>Ph</sub> ); 7.37 (2H, д, J = 7.3, H <sub>Ph</sub> ); 7.49 (2H, д, J = 8.2, H <sub>Ph</sub> ); 8.04 и 8.28 (4H, AA'BB', J = 9.2, H <sub>Ar</sub> )
<b>10g</b>	3400 3300	2970	1710 1610	13.49	8.31	1.34 (3H, т, J = 7.02, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.32 (2H, к, J = 7.02, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	2.34	7.25 и 7.49 (4H, AA'BB', J = 7.9, H <sub>Ar</sub> ); 7.27 (1H, т, J = 7.35, H <sub>Ph</sub> ); 7.37 (2H, д, J = 7.35, H <sub>Ph</sub> ); 7.47 (2H, т, J = 7.35, H <sub>Ph</sub> ); 7.94 и 8.02 (4H, AA'BB', J = 8.8, H <sub>Ar</sub> )
<b>10h</b>	3450 3310	2970 2920	1600	12.50	8.36	–	2.35	7.23 (2H, д, J = 8.2, H <sub>Ar</sub> ); 7.21–7.30 (1H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.40–7.55 (8H, м, H <sub>Ph</sub> +H <sub>Ar</sub> ); 8.00 (2H, д, J = 8.8, H <sub>Ar</sub> )
<b>10i</b>	–	–	–	12.11	8.15	–*	2.38	7.04–7.52 (11H, м, H <sub>Ph</sub> +H <sub>Ar</sub> ); 7.83 (2H, д, J = 7.7, H <sub>Ar</sub> )
<b>10j</b>	3460 3330	–	1600	12.89	8.17	2.38 (3H, с, Me)	2.38	7.15–7.26 (5H, м, H <sub>Ph</sub> +H <sub>Ar</sub> ); 7.32–7.45 (4H, м, H <sub>Ph</sub> +H <sub>Ar</sub> ); 7.49–7.56 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.75 (2H, д, J = 8.2, H <sub>Ar</sub> )
<b>10k</b>	3450 3300	2920	1600	11.93	8.33	3.84 (3H, с, OMe)	2.35	7.06 и 8.00 (4H, AA'BB', J = 9.2, H <sub>Ar</sub> ); 7.26 и 7.52 (4H, AA'BB', J = 7.9, H <sub>Ar</sub> ); 7.18–7.33 (1H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.40–7.49 (4H, м, H <sub>Ph</sub> )
<b>10l</b>	3470	2980 2930	1600	12.45	8.25	1.40 (3H, т, J = 7.0, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.09 (2H, к, J = 7.0, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	2.38	6.98 и 7.88 (4H, AA'BB', J = 8.8, H <sub>Ar</sub> ); 7.17 и 7.52 (4H, AA'BB', J = 7.6, H <sub>Ar</sub> ); 7.18–7.25 (1H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.30–7.45 (4H, м, H <sub>Ph</sub> )
<b>10m</b>	3480 3340	–	1600	12.12	8.18	9.74 (1H, уш. с, OH)	2.38	6.86 и 7.81 (4H, AA'BB', J = 8.8, H <sub>Ar</sub> ); 7.16 (1H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.23 и 7.53 (4H, AA'BB', J = 7.9, H <sub>Ar</sub> ); 7.36–7.41 (4H, м, H <sub>Ph</sub> )
<b>10n</b>	3440 3300	2970	1600	13.79	8.49	–	–	7.25–7.47 (4H, м, H <sub>Ar</sub> ); 7.57–7.74 (1H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.80 и 8.02 (4H, AA'BB', J = 9.2, H <sub>Ar</sub> ); 8.24–8.29 (4H, м, H <sub>Ph</sub> )
<b>10o</b>	3450 3320	2970	1600	12.81	8.35	2.40 (3H, с, Me)	–	7.17–7.44 (7H, м, H <sub>Ph</sub> +H <sub>Ar</sub> ); 7.67–7.84 (4H, м, H <sub>Ph</sub> +H <sub>Ar</sub> ); 8.27 (2H, д, J = 8.5, H <sub>Ar</sub> )
<b>10p</b>	3450 3300	2950	1600	11.92	8.48	1.31 (3H, т, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 4.10 (2H, к, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	–	7.04 (2H, д, J = 8.5, H <sub>Ar</sub> ); 7.24 (1H, уш. с, H <sub>Ph</sub> ); 7.43 (4H, уш. с, H <sub>Ph</sub> +H <sub>Ar</sub> ); 7.85 и 8.28 (4H, AA'BB', J = 7.9, H <sub>Ar</sub> ); 8.00 (2H, д, J = 7.7, H <sub>Ph</sub> )

\* См. H<sub>Ar</sub>.

Так, в случае (арилгидразоно)цианотиоацетамидов **2c–f**, содержащих в положении 4 ароматического цикла электроноакцепторные группы или водород, в реакции с хлорацетоном **1a** нами с выходами 88–97% были получены 3-амино-4-(арилгидразоно)-2-ацетил-5-фенилимино-4,5-дигидротиофены **10a–d**. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  этих продуктов (см. табл. 2) присутствуют сигналы системы AA'BB' протонов ароматического цикла, трехпротонный синглет, соответствующий сигналу протонов ацетильной группы, а также однопротонный и двухпротонный синглеты групп NH и NH<sub>2</sub> соответственно. Для ИК спектров соединений **10** характерно наличие интенсивной полосы в области 1610–1640 см<sup>-1</sup>, относящейся, предположительно, к группе C=O, связанной сильной водородной связью с группой NH<sub>2</sub>, а также полос валентных колебаний аминогруппы в области 3280–3480 и отсутствие полосы поглощения в области 2210–2220 см<sup>-1</sup> валентных колебаний связи C=N, которая имеется во всех спектрах тиазолов **6, 7**.

Дополнительным подтверждением строения полученных соединений **10a–d** являются данные масс-спектрометрии. Так, в масс-спектрах присутствуют пики молекулярных и фрагментных ионов, соответствующих распаду с отщеплением заместителей в боковой цепи (см. табл. 3).

Образование замещенных тиофенов **10**, по-видимому, происходит в результате внутримолекулярного взаимодействия групп CH<sub>2</sub> и CN в промежуточно образующемся тиюимидате **3**.

При взаимодействии (*n*-толилгидразоно)циано-N-фенилтиоацетамида **2g** с хлорацетоном **1a** образуется смесь двух продуктов: 4-метил-2-(*n*-толилазацианометил)-3-фенилтиазола (**7a**) и 3-амино-2-ацетил-4-(*n*-толилгидразоно)-5-фенилимино-4,5-дигидротиофена (**10e**).

Интересно отметить, что реакции N-фенилтиоацетамидов **2h–j**, содержащих в арилгидразонной группе алкокси- или гидроксигруппы, с кетоном **1a** приводят к индивидуальным 2-(арилазацианометил)-4-метил-3-фенилтиазолам **7b–d**.

Таким образом, направление реакции N-фенилзамещенных тиоамидов **2c–j** с хлорацетоном контролируется заместителем в ароматическом фрагменте молекулы гидразона.

При реакции тиоамидов **2c–j** с фенацилбромидом **1b,c**, независимо от электронного эффекта заместителя в положении 4 ароматического кольца арилгидразонотиоацетамидов **2**, происходит образование с выходами 78–92% индивидуальных 3-амино-4-(арилгидразоно)-2-ароил-5-фенилимино-4,5-дигидротиофенов **10f–p**, строение которых подтверждают спектральные данные (табл. 3 и 4), а также результаты элементного анализа (табл. 5).

Образование тиофенового цикла в реакции N-фенилтиоацетамидов **2** с галогенкетонами может быть объяснено снижением нуклеофильных свойств атома азота тиоамидной группы при введении фенильного заместителя и одновременным проявлением влияния электронных эффектов заместителя в ароматическом цикле арилгидразонной группы, значительно удаленного от взаимодействующих центров, но, тем не менее, активирующего цианогруппу и тем самым способствующего ее включению в процесс циклизации с образованием продукта **10**.



Т а б л и ц а 5

## Характеристики соединений 2, 6, 7, 10

Соединение	Продолжительность реакции, ч	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С	Выход, %
			N	S		
1	2	3	4	5	6	7
2a	2.0	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	<u>28.00</u>	<u>12.90</u>	>290	93
			28.11	12.85		
2b	3.0	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>23.87</u>	<u>13.75</u>	211–213	92
			23.93	13.67		
2c	3.5	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	<u>21.60</u>	<u>9.90</u>	245–247	95
			21.54	9.85		
2d	3.0	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>16.02</u>	<u>9.12</u>	195–196	96
			15.91	9.09		
2e	3.0	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> S	<u>18.00</u>	<u>10.25</u>	223–225	96
			17.81	10.17		
2f	2.5	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S	<u>19.95</u>	<u>11.60</u>	195–197	85
			20.00	11.43		
2g	3.0	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> S	<u>19.00</u>	<u>11.02</u>	240–242	82
			19.05	10.88		
2h	3.5	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>18.03</u>	<u>10.40</u>	210–212	82
			18.06	10.32		
2i	4.0	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>17.19</u>	<u>9.95</u>	235–237	72
			17.28	9.87		
2j	4.0	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>19.05</u>	<u>10.70</u>	225–226	58
			18.92	10.81		
6a	5.0	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	<u>24.60</u>	<u>11.02</u>	264–265	85
			24.35	11.15		
6b	6.0	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>20.60</u>	<u>11.70</u>	115–116	93
			20.59	11.76		
6c	5.0	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>16.05</u>	<u>9.25</u>	>250	75
			16.09	9.20		
6d	7.0	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	<u>19.15</u>	<u>8.90</u>	138–139	59
			19.28	8.82		
7b	26.0	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>15.50</u>	<u>8.53</u>	215–217	85
			16.09	9.20		
7c	27.0	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>16.16</u>	<u>8.80</u>	158–160	82
			15.47	8.84		
7d	26.0	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>16.33</u>	<u>9.80</u>	233–235	92
			16.77	9.58		
10a	25.0	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	<u>14.73</u>	<u>8.91</u>	255–257	97
			15.26	8.72		
10b	22.0	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>13.60</u>	<u>8.18</u>	202–203	90
			13.21	7.54		
10c	23.0	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> OS	<u>15.02</u>	<u>8.45</u>	185–187	89
			15.11	8.64		
10d	26.0	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>16.43</u>	<u>9.58</u>	160–162	88
			16.67	9.52		
10f	32.0	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	<u>15.14</u>	<u>7.31</u>	270–272	79
			15.32	7.00		
10g	34.0	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>11.07</u>	<u>7.25</u>	220–222	92
			11.57	6.61		
10h	35.0	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> OS	<u>13.00</u>	<u>7.48</u>	194–195	95
			12.54	7.17		
10i	34.0	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> OS	<u>13.55</u>	<u>8.49</u>	150–152	94
			13.59	7.77		

1	2	3	4	5	6	7
<b>10j</b>	33.0	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	<u>12.87</u> 13.15	<u>7.65</u> 7.51	110–112	84
<b>10k</b>	36.0	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>12.46</u> 12.67	<u>7.25</u> 7.24	183–185	86
<b>10l</b>	36.0	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>12.38</u> 12.28	<u>7.28</u> 7.02	160–161	94
<b>10m</b>	35.0	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>12.36</u> 13.08	<u>7.56</u> 7.48	235–237	79
<b>10n</b>	35.0	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S	<u>17.86</u> 17.21	<u>6.70</u> 6.56	>245	83
<b>10o</b>	34.0	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	<u>15.40</u> 15.32	<u>7.14</u> 7.00	220–222	78
<b>10p</b>	36.0	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	<u>13.83</u> 14.37	<u>7.44</u> 6.57	231–233	89

Сравнение полученных результатов исследования реакции 2-арилгидразоно-2-циантоацетамидов с хлорацетоном и фенацилбромидами показало, что строение образующихся при этом продуктов зависит от строения исходных гидразонов и используемых галогенкетоннов. Если для тиацетамидов и тиацетанилидов взаимодействие с галогенкарбонильными соединениями приводит к циклизации только в соответствующие производные тиазола типа **6** (X = H<sub>2</sub>) и **7** (Y = H), то при введении в их молекулу гидразонного фрагмента возможно образование как тиазолов **6** (X = NNHAr), **7** (Y = N=NHAr), так и тиофенов **10** (X = NNHAr). Таким образом, арилгидразонная группа, не участвуя непосредственно в процессе взаимодействия, может влиять на направление реакции циклизации, являясь "тонким" передатчиком электронных эффектов из достаточно удаленных концов молекулы к реакционному центру.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью синтезированных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах: хлороформ–этанол (6 : 1; 10:1; 15:1) и гексан–этилацетат (2:1; 1:1). ИК спектры измерены на спектрофотометре UR-20 для таблеток KBr; спектры ЯМР <sup>1</sup>H – на спектрофотометрах Bruker WM-250 (250 МГц) и Bruker (300 МГц), внутренний стандарт ТМС; масс-спектры – на спектрометре Varian MAT-311A при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник.

Исходные арилгидразоноциантоацетамиды **2a–j** получены из соответствующих арилдиазонийхлоридов и циантоацетамидов или циантоацетанилидов по известной методике [4, 5]. Характеристики этих соединений приведены в табл. 5, 6.

Таблица 6

## Спектральные характеристики 2-арилгидразоно-2-цианотиоацетамидов 2а–j

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		Спектр ЯМР $^1\text{H}$ (ДМСО- $d_6$ ), $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)						
	NH	C $\equiv$ N	N–NH (1H, c)	R $^2$ NH	R $^3$	H $_{\text{Ph}}$ ( $J$ )			H $_{\text{Ar}}$ (4H,AA'BB')
						1H, $\tau$ , $p$ -H	2H, $\tau$ , 2 $m$ -H	2H, $\delta$ , 2 $o$ -H	
<b>2a</b>	3360, 3240	2210	11.78	9.38 (1H, c), 9.70 (1H, c)	–	–	–	–	7.89 и 8.14 ( $J = 9.1$ )
<b>2b</b>	3420, 3260	2220	11.43	9.47 (1H, c), 9.18 (1H, c)	3.75 (3H, c, OMe)	–	–	–	6.91 и 7.66 ( $J = 9.3$ )
<b>2c</b>	3320, 3220	2210	11.61	12.02 (1H, уш. c)	–	7.32 (7.3)	7.47 (7.3)	7.67 (7.6)	7.94 и 8.24 ( $J = 9.5$ )
<b>2d</b>	3350, 3230	2210	11.50	11.83 (1H, уш. c)	1.32 (3H, $\tau$ , $J = 7.0$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.30 (2H, $\kappa$ , $J = 7.0$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.31 (7.9)	7.46 (7.9)	7.66 (7.6)	7.85 и 7.95 ( $J = 8.9$ )
<b>2e</b>	3320, 3220	2220	11.41	11.68 (1H, уш. c)	–	7.30 (7.3)	7.45 (7.3)	7.65 (7.6)	7.42 и 7.78 ( $J = 8.8$ )
<b>2f</b>	3320, 3220	2210	11.20	11.48 (1H, уш. c)	–*	7.08 (7.3)	7.22–7.43 (5H, м); 7.67–7.75 (4H, м)		
<b>2g</b>	3320, 3230	2220	11.14	11.42 (1H, уш. c)	2.31 (3H, c, Me)	7.24 (7.3)	7.39 (7.3)	7.62 (8.0)	7.12 и 7.62 ( $J = 8.2$ )
<b>2h</b>	3320, 3220	2210	11.25	11.58 (1H, уш. c)	3.76 (3H, c, OMe)	7.28 (7.3)	7.43 (7.3)	7.65 (7.6)	6.96 и 7.72 ( $J = 9.0$ )
<b>2i</b>	3450, 3320	2220	11.07	11.43 (1H, уш. c)	1.36 (3H, $\tau$ , $J = 7.0$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.01 (2H, $\kappa$ , $J = 7.0$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	7.24 (7.3)	7.39 (7.3)	7.68 (7.6)	6.85 и 7.66 ( $J = 8.9$ )
<b>2j</b>	3370, 3230	2220	11.01	11.39 (1H, уш. c)	–	7.23 (7.3)	7.38 (7.3)	7.69 (7.6)	6.72 и 7.55 ( $J = 8.9$ )

\* См. H $_{\text{Ph}}$ , H $_{\text{Ar}}$ .

**Общая методика взаимодействия (арилгидразо)цианотиоацетамидов 2a–j с хлорацетоном 1a и фенацилбромидами 1b,c.** К раствору 10 ммоль соединения 2a–j в ДМФА добавляют 10 ммоль соответствующего галогенкетона 1a–c и 10 ммоль триэтиламина. Реакционную массу выдерживают при температуре 80 °С до исчезновения исходных веществ (ТСХ) и выливают в воду, выделившийся осадок продукта отфильтровывают и кристаллизуют из этилового спирта.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-33173a).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Литвинов, *Успехи химии*, **68**, 817 (1999).
2. Hidetoshi Tokuyama, Tohru Amashita, Matthew T. Reding, Yosuke Koburagi, Tohru Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3791 (1999).
3. Н. Takahata, Е. Yamazaki, *Heterocycles*, **27**, 1953 (1988).
4. Р. Г. Дубенко, И. М. Базавова, Е. Ф. Горбенко, *ЖОрХ*, **20**, 577 (1984).
5. N. P. Belskaia, E. E. Zvereva, W. Dehaen, V. A. Bakulev, *J. Chem. Res. (M)*, 1367 (2000).

Уральский государственный  
технический университет,  
Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: belska@htf.ustu.ru

Поступило в редакцию 19.03.2001  
После доработки 13.03.2002