

К. А. Фролов, В. В. Доценко\*, С. Г. Кривоколыско

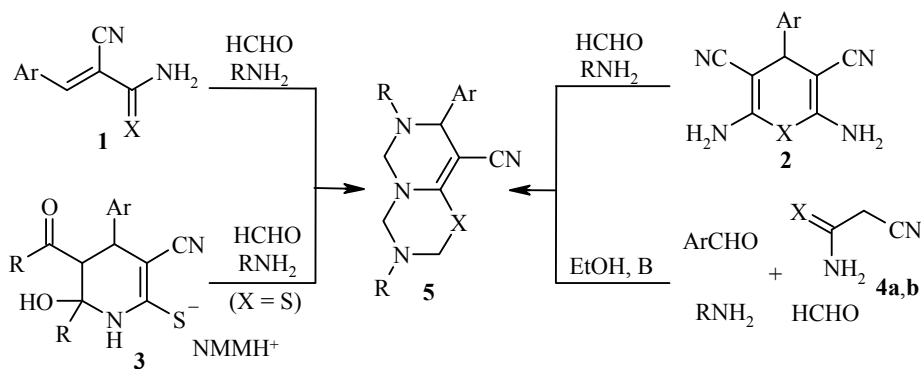
РЕАКЦИЯ МАННИХА  
В СИНТЕЗЕ N,S-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

15\*. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ КАСКАДНЫЙ СИНТЕЗ  
ПРОИЗВОДНЫХ 3,4,6a,7,8,9,10,10a-ОКТАГИДРО-2H,6H-ПИРИМИДО-  
[4',5':4,5]ПИРИДО[2,1-b][1,3,5]ТИА(СЕЛЕНА)ДИАЗИНА

Взаимодействие (2*E*,4*E*)-5-фенил-2-цианопента-2,4-диентио(селено)амидов с формальдегидом и первичными ароматическими аминами приводит к образованию 3,8,10-тризамещённых 6-фенил-3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2*H*,6*H*-пиримидо[4',5':4,5]-пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиа(селена)дiazин-11-карбонитрилов. Последние также были получены многокомпонентной конденсацией коричневого альдегида, цианотиоацетамида, формальдегида и анилинов в присутствии каталитических количеств основания. Строение 3,8,10-три(4-метилфенил)-6-фенил-3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2*H*,6*H*-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадiazин-11-карбонитрила исследовано методом РСА.

**Ключевые слова:** пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиа(селена)дiazины, циано-селеноацетамид, цианотиоацетамид, аминометилирование, многокомпонентная конденсация, реакция Манниха, рентгеноструктурный анализ.

Ранее нами было обнаружено, что при взаимодействии 3-арил-2-цианопроп-2-ентио(селено)амидов **1** с первичными аминами и HCHO [2–4], а также в ходе рециклизации 4*H*-тио(селено)пиранов **2** в условиях реакции Манниха [4, 5], в ходе аминометилирования тетрагидропиридин-2-тиолатов **3** [6] и в результате многокомпонентной конденсации альдегидов, цианотио(селено)ацетамида **4a,b**, первичных аминов и HCHO [4, 5, 7] образуются одни и те же продукты – производные 3,4,7,8-тетрагидро-2*H*,6*H*-пиримидо[4,3-*b*][1,3,5]тиа(селена)дiazин-9-карбонитрила **5**.



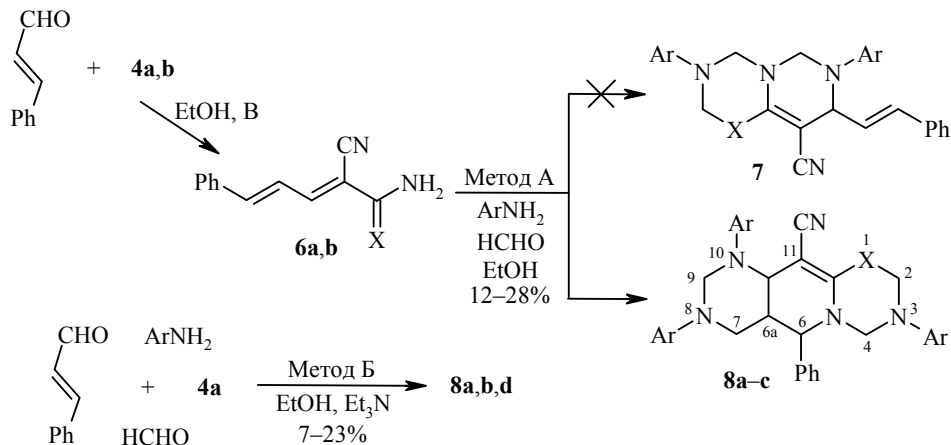
X = S, Se; NMMH<sup>+</sup> = *N*-метилморфолиний; B = Et<sub>3</sub>N или *N*-метилморфолин

Нитрилы **5** представляют как практический, так и теоретический интерес, ввиду широкого спектра практически важных свойств ряда производных

\* Сообщение 14 см. [1].

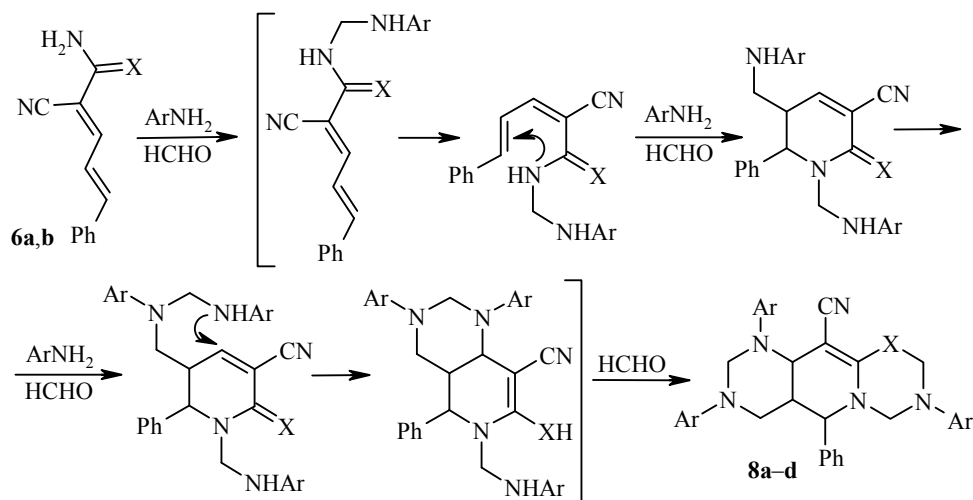
1,3,5-тиадиазина [8–10], с одной стороны, и малой изученности реакционной способности и методов получения соединений с 1,3,5-тиадиазиновым и особенно 1,3,5-селенадиазиновым фрагментами [4], с другой.

Продолжая исследования в данной области, мы изучили поведение аналогов непредельных тио(селено)амидов **1** – (2*E*,4*E*)-5-фенил-2-цианопента-2,4-диентиио(селено)амидов **6a,b** в условиях аминотетилирования под действием формальдегида и первичных ароматических аминов. Циннамиды **6a,b** легко образуются по реакции Михаэля между коричным альдегидом и цианотио(селено)ацетамидами **4a,b**. Установлено, что циннамиды **6a,b** вступают в реакцию Манниха с избытком формалина и ArNH<sub>2</sub>, однако вместо ожидаемых производных пиримидо[4,3-*b*][1,3,5]тиа(селена)диазина **7** нами получены продукты конденсации циннамидов **6a,b**, первичных ароматических аминов и HCHO в соотношении 1:3:4 – производные 3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2*H*,6*H*-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиа(селена)диазина **8a–c** (метод А). Соединения **8a,b,d** также были синтезированы с сопоставимыми выходами альтернативным путём (метод Б) – конденсацией цианотиоацетамида **4a** с коричным альдегидом в присутствии каталитических количеств Et<sub>3</sub>N с последующим кипячением в присутствии избытка HCHO и 3.1 экв. анилина. Установлено, что в целом мультикомпонентный подход Б приводит к образованию менее чистых продуктов. Также были выявлены некоторые ограничения реакции в целом, определяемые строением аминного компонента. Так, нам не удалось получить соответствующие соединения **8** в случае *N*-ацетил-*para*-фенилендиамин и 4-аминобензолсульфамида – в этом случае были получены смолы, по данным ВЭЖХ-МС содержащие, наряду с целевыми продуктами, большой процент неидентифицированных примесей.



**4, 6 a** X = S, **b** X = Se; **8 a** X = S, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **b** X = S, Ar = Ph; **c** X = Se, Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**d** X = S, Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; B = Et<sub>3</sub>N или *N*-метилморфолин

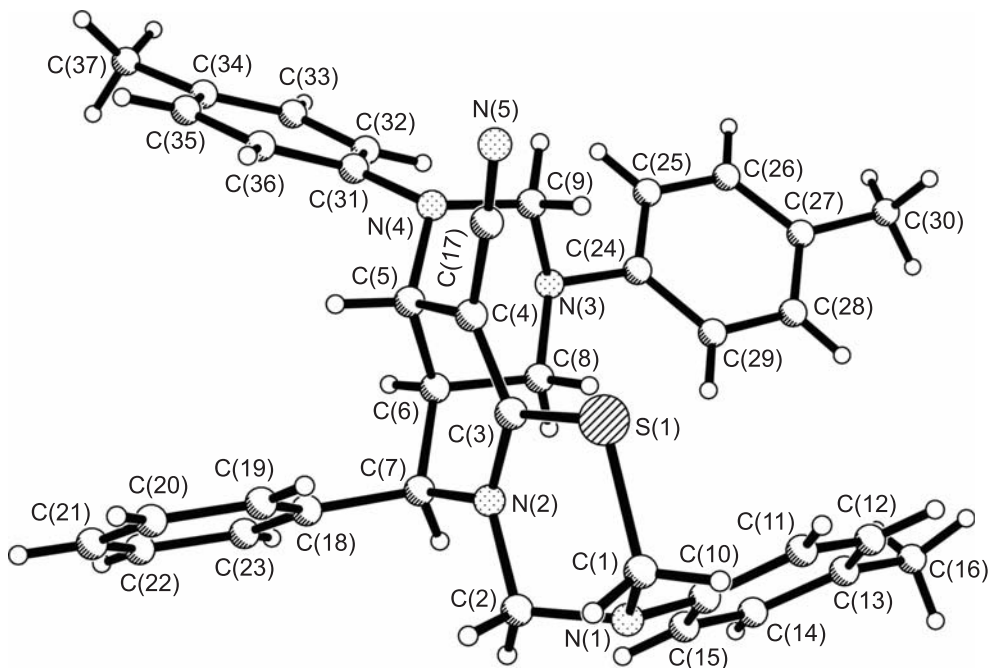
Очевидно, что ключевым моментом синтеза соединений **8** является формирование связи N(5)–C(6), представляющее вариант внутримолекулярной аза-реакции Михаэля. Подобные *b*-эндо-триг-процессы, приводящие к образованию производных пиридина, известны [11–14], однако для циннамотио(селено)амидов ранее описаны не были. Выяснение деталей механизма и оптимизация условий каскадного процесса составят предмет дальнейших исследований.



Соединения **8a–d** представляют собой бесцветные или окрашенные в различные оттенки жёлтого цвета кристаллы, нерастворимые в горячем EtOH, растворимые в ацетоне, ДМСО и горячем ДМФА. В ИК спектрах соединений **8a–d** отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям свободных N–H-групп, но обнаруживаются интенсивные полосы поглощения в области  $2174\text{--}2176\text{ см}^{-1}$  (сопряжённая  $\text{C}\equiv\text{N}$ -группа). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **8a–d** обнаруживаются сигналы протонов одной фенильной группы и трёх арильных заместителей от  $\text{ArNH}_2$ , а также сложный набор сигналов 11 протонов трициклического ядра.

Для окончательного разрешения вопроса о строении соединений **8a–d**, строение 3,8,10-три(4-метилфенил)-6-фенил-3,4,6а,7,8,9,10,10а-октагидро-2*H*,6*H*-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-11-карбонитрила **8a** было подтверждено рентгеноструктурным исследованием (рисунок). Тетрагидропиридиновый цикл находится в конформации "софа" с отклонением атома C(6) от плоскости остальных атомов цикла на  $0.70\text{ \AA}$ . Конформация 1,3,5-тиадиазинового цикла может быть описана как асимметричное "полукресло" и характеризуется отклонением атомов N(1) и C(2) от плоскости остальных атомов цикла на  $0.55$  и  $-0.23\text{ \AA}$  соответственно. Пергидропиримидиновый цикл имеет конформацию "кресло" с абсолютными значениями эндоциклических торсионных углов в диапазоне  $51.75(17)\text{--}59.66(17)^\circ$  и сочленён с тетрагидропиридиновым кольцом по *цис*-типу (торсионный угол  $\text{H}(5)\text{--C}(5)\text{--C}(6)\text{--H}(6)$   $52^\circ$ ). Атомы азота N(1), N(3) и N(4) имеют пирамидальную конфигурацию, суммы валентных углов центрированных на этих атомах составляют  $344.5(4)$ ,  $335.5(4)$  и  $345.6(4)^\circ$  соответственно. Ориентация толильных заместителей относительно идеализированных положений неподелённых пар электронов (Lp) этих атомов азота свидетельствует о наличии  $\pi$ -сопряжения между ними (торсионные углы  $\text{Lp}(\text{N}1)\text{--N}(1)\text{--C}(10)\text{--C}(15)$   $76^\circ$ ,  $\text{Lp}(\text{N}3)\text{--N}(3)\text{--C}(24)\text{--C}(25)$   $54^\circ$  и  $\text{Lp}(\text{N}4)\text{--N}(4)\text{--C}(31)\text{--C}(36)$   $52^\circ$ ).

Следует отметить, что несмотря на некоторые различия в степени пирамидальности атомов азота N(1), N(3) и N(4) и в углах между ароматической  $\pi$ -системой заместителей и неподелёнными парами электронов атомов азота, длины связей  $\text{N}(sp^3)\text{--C}(\text{Ar})$  практически не отличаются (N(1)–C(10)  $1.431(2)$ , N(3)–C(24)  $1.434(2)$  и N(4)–C(31)  $1.428(2)\text{ \AA}$ ). При такой ориентации бензольных колец возникает стерическое напряжение, что отражается в возникновении



Молекулярная структура соединения **8a** по данным РСА

укороченных внутримолекулярных контактов между атомами водорода в *орто*-положении ароматического цикла и соседними с атомом азота метиленовыми группами (H(11)...H(1a) 2.07 Å, H(15)...H(2b) 2.01 Å, H(29)...H(8a) 2.28 Å, H(29)...H(8b) 2.29 Å, H(25)...H(9b) 2.25 Å, H(32)...H(9b) 2.27 Å и H(36)...H(5) 2.25 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 2.32 Å [15]). Толильный заместитель при атоме N(3) имеет экваториальную конформацию, а заместители при атомах N(1), N(4) и C(7) – аксиальную (торсионные углы C(24)–N(3)–C(9)–N(4) 172.15(13)°, C(10)–N(1)–C(1)–S(1) 76.00(18)°, C(31)–N(4)–C(5)–C(6) 87.24(16)° и C(2)–N(2)–C(7)–C(18) 77.34(18)°).

Таким образом, реакцией (*2E,4E*)-5-фенил-2-цианопента-2,4-диентиио(селено)амидов с HCHO и первичными ароматическими аминами получены производные новой гетероциклической системы – пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиа(селена)дiazин-11-карбонитрила. Эти же продукты образуются в ходе каскадной циклоконденсации цианотио(селено)ацетамида, коричневого альдегида, первичных аминов и HCHO. Строение полученных продуктов подтверждено результатами РСА для 3,8,10-три(4-метилфенил)-6-фенил-3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2*H*,6*H*-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*]-[1,3,5]тиадiazин-11-карбонитрила.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на приборах Varian Unian Plus (400 МГц, соединения **6b**, **8c,d**) и Bruker DRX-500 (500 МГц, соединения **8a,b**) в ДМСO-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer, погрешность измерения ±0.25%. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. ВЭЖХ-МС анализ соединения **8d** проведён на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-10AD с детекторами Shimadzu SP D-10A UV-Vis (254 нм) и Sedex 75 ELSD, совмещённом с PE SCIEX API 150EX масс-спектро-

метром. Контроль за чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинках Silulfol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:1, проявитель пары иода, УФ детектор. Исходные цианоацетамид (**4a**) [16] и цианоселеноацетамид (**4b**) [17] получены по известным методикам.

**(2E,4E)-5-Фенил-2-цианопента-2,4-диентиамида (6a)** получен по модифицированной методике [18] без нагревания реакционной смеси. Кирпично-красный мелкокристаллический порошок, т. пл. 153–155 °С (т. пл. 149 °С (EtOH) [18], 158–160 °С (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) [19]). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [18].

**(2E,4E)-5-Фенил-2-цианопента-2,4-диенселеноамид (6b)**. К суспензии 1.0 г (6.8 ммоль) цианоселеноацетамида (**4b**) в 4 мл EtOH добавляют 0.86 мл (6.84 ммоль) коричневого альдегида, 1 каплю *N*-метилморфолина и при перемешивании в токе аргона медленно нагревают до ~50 °С до растворения селеноамида **4b**. Через ~5 мин начинает выкристаллизовываться продукт. Смесь перемешивают в течение 3 ч при 20 °С в токе аргона, отфильтровывают, промывают EtOH и эфиром. Выход 1.37 г (77%). Порошок бордового цвета. Т. пл. 123–125 °С (EtOH). Продукт используют в дальнейших реакциях без дополнительной очистки. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3330 (NH<sub>2</sub>), 2224 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.13 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 11.3, <sup>3</sup>*J* = 11.5, 4-CH); 7.46–7.60 (4H, м, 3-CH, H Ph); 7.71–7.73 (2H, м, H Ph); 8.01 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 11.3, 5-CH); 10.13 (1H, уш. с) и 10.85 (1H, уш. с, CSeNH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 55.46; Н 3.96; N 10.61. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Se. Вычислено, %: С 55.18; Н 3.86; N 10.73.

**Получение пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиа(селена)диазин-11-карбонитрилов 8a–с из циннаамидов 6a,b** (общая методика А). К суспензии 2.0 ммоль циннаамида **6a,b** в 20 мл EtOH добавляют 7 ммоль первичного ароматического амина, избыток (2–3 мл, 26.6–40.0 ммоль) 37% формальдегида, не содержащего примеси параформа. Смесь кипятят при перемешивании 3–4 мин, перемешивают в течение 2–3 ч при 20 °С и оставляют на ночь. Смолистый осадок отфильтровывают, промывают несколько раз кипящим EtOH и перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

**3,8,10-Три(4-метилфенил)-6-фенил-3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2H,6H-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-11-карбонитрил (8a)**. Выход 0.33 г (28%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 201–203 °С (с разл., ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2174 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.12 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.24 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.25 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.32–2.38 (1H, м, 6a-CH); 3.33–3.36 (1H, м) и 3.57 (1H, д, д, <sup>2</sup>*J* = 8.9, <sup>3</sup>*J* = 3.6, 7-CH<sub>2</sub>); 3.78 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 12.7, 9-CH<sub>A</sub>); 3.93 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.9, 10a-CH); 4.64 (1H, уш. с, 6-CH); 4.87–4.90 (2H, м, 4-CH<sub>A</sub>, 9-CH<sub>B</sub>); 5.02 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 13.2, 4-CH<sub>B</sub>); 5.26 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 12.8) и 5.41 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 12.8, 2-CH<sub>2</sub>); 6.68 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 6.85 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 6.90 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 7.08 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 7.13–7.17 (4H, м, H Ar); 7.25 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.8, H-2,6 Ph); 7.33 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.4, H-4 Ph); 7.41 (2H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 7.4, <sup>3</sup>*J* = 7.8, H-3,5 Ph). Найдено, %: С 75.96; Н 6.40; N 12.09. C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 76.12; Н 6.39; N 12.00.

**3,6,8,10-Тетрафенил-3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2H,6H-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-11-карбонитрил (8b)**. Выход 0.13 г (12%). Жёлто-оранжевые кристаллы. Т. пл. 189–192 °С (с разл., ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2175 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.27–2.32 (1H, м, 6a-CH); 3.31–3.36 (1H, м) и 3.69 (1H, д, д, <sup>2</sup>*J* = 12.0, <sup>3</sup>*J* = 3.7, 7-CH<sub>2</sub>); 3.88 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 12.7, 9-CH<sub>A</sub>); 4.04 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.9, 10a-CH); 4.69 (1H, уш. с, 6-CH); 4.94 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 13.7, 4-CH<sub>A</sub>); 5.07–5.10 (2H, наложение двух дублетов: д, <sup>2</sup>*J* = 13.7, 4-CH<sub>B</sub> и д, <sup>2</sup>*J* = 12.7, 9-CH<sub>B</sub>); 5.32 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 12.7) и 5.45 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 12.8, 2-CH<sub>2</sub>); 6.71 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, H Ph); 6.76 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ph); 6.86 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, H Ph); 6.97–7.01 (3H, м, H Ph); 7.10 (2H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 7.3, <sup>3</sup>*J* = 7.8, H Ph); 7.25–7.35 (9H, м, H Ph); 7.40–7.43 (2H, м, H Ph). Найдено, %: С 75.16; Н 5.85; N 13.05. C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 75.39; Н 5.77; N 12.93.

**3,8,10-Три(4-метилфенил)-6-фенил-3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2H,6H-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]селенадизин-11-карбонитрил (8c)**. Выход 0.32 г (25%). Светло-коричневый мелкокристаллический порошок. Т. разл. > 160 °С (ДМФА).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2176 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.15 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.22–2.32 (1H, м, 6a-CH); 2.26 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.27 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.03–3.06 (1H, м) и 3.35 (1H, уш. д,  $^2J = 8.8$ , 7- $\text{CH}_2$ ); 3.85 (1H, д,  $^2J = 12.7$ ) и 4.75 (1H, д,  $^2J = 12.7$ , 9- $\text{CH}_2$ ); 3.90 (1H, д,  $^3J = 2.4$ , H-10a); 4.53 (1H, уш. с, H-6); 4.82 (1H, д,  $^2J = 13.7$ ) и 4.97 (1H, д,  $^2J = 13.7$ , 4- $\text{CH}_2$ ); 5.21 (1H, д,  $^2J = 10.8$ ) и 5.46 (1H, д,  $^2J = 10.8$ , 2- $\text{CH}_2$ ); 6.67 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 6.71 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 6.85 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 7.00 (2H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 7.08–7.13 (4H, м, H Ar); 7.20 (2H, д,  $^3J = 7.5$ , H-2,6 Ph); 7.28 (1H, т,  $^3J = 7.3$ , H-4 Ph); 7.36 (2H, д. д,  $^3J = 7.3$ ,  $^3J = 7.5$ , H-3,5 Ph). Найдено, %: C 70.23; H 6.00; N 11.21.  $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{Se}$ . Вычислено, %: C 70.46; H 5.91; N 11.10.

**Получение пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-11-карбонитрилов 8a,b,d многокомпонентной конденсацией** (общая методика Б). К раствору 0.5 г (5 ммоль) цианотиоацетамида (4a) и 0.63 мл (5 ммоль) коричневого альдегида в 10 мл EtOH добавляют 5 капель  $\text{Et}_3\text{N}$ , перемешивают 15 мин, затем добавляют еще 10 мл EtOH, 3.1 экв. (15.5 ммоль) первичного ароматического амина и 4.5 мл (60 ммоль) 37% формальдегида, свободного от примеси параформа. Полученный раствор при интенсивном перемешивании кипятят 2–3 мин, перемешивают при 20 °C в течение 3–4 ч и оставляют на ночь. Смолистый осадок отделяют, обрабатывают EtOH, отфильтровывают, дважды промывают кипящим EtOH и перекристаллизовывают.

**Соединение 8a.** Выход 0.53 г (18%). Т. пл. 201–203 °C (с разл., ДМФА–EtOH). Спектральные характеристики идентичны таковым образца, полученного по методу А.

**Соединение 8b.** Выход 0.19 г (7%). Т. пл. 188–190 °C (с разл., ДМФА). Спектральные характеристики идентичны таковым образца, полученного по методу А.

**3,8,10-Три(4-метоксифенил)-6-фенил-3,4,6a,7,8,9,10,10a-октагидро-2H,6H-пиримидо[4',5':4,5]пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-11-карбонитрил (8d).** Выход 0.73 г (23%). Бесцветный мелкокристаллический порошок. Т. пл. 191–193 °C (с разл., EtOH–ацетон 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2175 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.23–2.31 (1H, м, 6a-CH); 3.30–3.33 (1H, м) и 3.39 (1H, уш. д,  $^2J = 8.1$ , 7- $\text{CH}_2$ ); 3.61 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.71–3.74 (7H, м, 2 $\text{OCH}_3$ , 9- $\text{CH}_A$ ); 3.79 (1H, д,  $^3J = 2.7$ , 10a-CH); 4.54 (1H, уш. с, 6-CH); 4.68 (1H, д,  $^2J = 12.6$ , 9- $\text{CH}_B$ ); 4.84 (1H, д,  $^2J = 13.2$ ) и 4.99 (1H, д,  $^2J = 13.2$ , 4- $\text{CH}_2$ ); 5.20 (1H, д,  $^2J = 12.4$ ) и 5.39 (1H, д,  $^2J = 12.4$ , 2- $\text{CH}_2$ ); 6.70 (2H, д,  $^3J = 8.9$ , H Ar); 6.80 (2H, д,  $^3J = 8.9$ , H Ar); 6.83–6.86 (4H, м, H Ar); 6.90 (2H, д,  $^3J = 8.6$ , H Ar); 7.19–7.23 (4H, м, H Ar); 7.29–7.32 (1H, м, H-4 Ph); 7.38 (2H, д. д,  $^3J = 7.0$ ,  $^3J = 7.5$ , H-3,5 Ph). Масс-спектр,  $m/z$ : 632.3 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ , 497.3 [ $\text{M}+\text{H}-\text{ArN}=\text{CH}_2$ ] $^+$ , 362.1 [ $\text{M}+\text{H}-2\text{ArN}=\text{CH}_2$ ] $^+$ , 228.4 [ $\text{M}+\text{H}-3\text{ArN}=\text{CH}_2$ ] $^+$ . Найдено, %: C 70.20; H 5.99; N 11.17.  $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 70.34; H 5.90; N 11.08.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 8a.** Кристаллы соединения 8a моноклинные,  $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{S}$ , при 298 К:  $a$  10.5638(7),  $b$  9.2115(7),  $c$  32.074(2) Å;  $\beta$  92.996(6)°;  $V$  3116.8(4) Å $^3$ ;  $M$  583.78;  $Z$  4; пространственная группа  $P2_1/c$ ;  $d_{\text{выч}}$  1.244 г/см $^3$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  0.138 мм $^{-1}$ ;  $F(000)$  1240. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 23684 отражений (9913 независимых,  $R_{\text{int}}$  0.025) измерены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD детектор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}}$  63.6°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [20]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник" с  $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$  несущего атома ( $n = 1.5$  для метильных группы и  $n = 1.2$  для остальных атомов водорода). Структура уточнена по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до  $wR_2$  0.151 по 9913 отражениям ( $R_1$  0.060 по 5024 отражениям с  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S$  1.02). Полные кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 874747).

Авторы выражают благодарность д. х. н. О. В. Шишкину (ГНУ НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, г. Харьков) за проведение рентгеноструктурного исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *ХГС*, 721 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 672 (2012).]
2. V. V. Dotsenko, K. A. Frolov, S. G. Krivokolysko, A. N. Chernega, V. P. Litvinov, *Monatsh. Chem.*, **137**, 1089 (2006).
3. К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, В. В. Доценко, В. П. Литвинов, *ХГС*, 313 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 255 (2009).]
4. К. А. Фролов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Изв. АН, Сер. хим.*, 364 (2012).
5. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1420 (2007).
6. В. В. Доценко, К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1436 (2009).
7. В. В. Доценко, К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, *ХГС*, 689 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 642 (2012).]
8. C. J. Moody, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, C. W. Rees (Eds.), Pergamon, Oxford, 1984, vol. 3, p. 1039.
9. R. K. Smalley, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. J. Boulton (Ed.), Elsevier, Oxford, 1996, vol. 6, p. 783.
10. N. Shobana, P. Farid, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier, Oxford, 2008, vol. 9, p. 457.
11. Ю. А. Шаранин, Ю. А. Баскаков, Ю. Т. Абраменко, Ю. Г. Пуцыкин, Е. Б. Назарова, А. Ф. Васильев, *Журн. орган. химии*, **20**, 1508 (1984).
12. Ю. Т. Абраменко, А. В. Иващенко, К. А. Ногаева, Ю. А. Шаранин, *ХГС*, 621 (1986). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **22**, 508 (1986).]
13. Ю. А. Шаранин, Г. Е. Хорошилов, А. М. Шестопалов, В. Н. Нестеров, В. Е. Шкловер, В. П. Литвинов, Ю. Т. Стручков, О. М. Нефедов, *Журн. орган. химии*, **27**, 299 (1991).
14. G. A. M. Nawwar, M. M. E. A. Zaki, L. M. Chabaka, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **79**, 195 (1993).
15. Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
16. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. В. Половинко, В. П. Литвинов, *ХГС*, 328 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 309 (2012).]
17. V. P. Litvinov, V. Yu. Mortikov, Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, *Synthesis*, 98 (1985).
18. Y. W. Ho, I. J. Wang, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 819 (1995).
19. В. Я. Гринштейн, Л. А. Шеринь, *Изв. АН ЛавССР, Сер. хим.*, 469 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 5392b (1964).
20. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

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

Поступило 11.04.2012