H. М. Твердохлеб 1 , Г. Е. Хорошилов 1*

ПОЭТАПНЫЙ СИНТЕЗ 2-АМИНО-3-ВИНИЛИНДОЛИЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ГАЛОГЕНИДОВ N-АЛЛИЛ-2-ГАЛОГЕНПИРИДИНИЯ И СН-КИСЛОТ – ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОНИТРИЛА

Галогениды *N*-аллил-2-бром(хлор)пиридиния реагируют с малонодинитрилом и тиазолилзамещёнными ацетонитрилами в присутствии двукратного избытка триэтиламина с образованием продуктов нуклеофильного замещения, которые при обработке КОН гладко циклизуются по Торпу в соответствующие 2-амино-3-винилиндолизины.

Ключевые слова: 2-амино-3-винилиндолизины, индолизин, соли N-аллилпиридиния.

Известно, что соли Кренке 1 [1] в реакциях с СН-кислотами – производными ацетонитрила – в присутствии двукратного количества основания в мягких условиях образуют 2-амино-3-ароилиндолизины 2 [2, 3]. Последние представляют интерес как строительные блоки для получения конденсированных гетероциклических систем с потенциальной фармакологической активностью [4–6].

$$Ar \longrightarrow Br \longrightarrow CN$$

$$Ar \longrightarrow Br \longrightarrow CN$$

$$O \longrightarrow 1$$

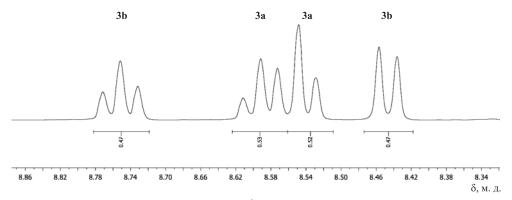
$$O \longrightarrow 2$$

$$O \longrightarrow 2$$

 $Z = CN, CO_2Et, CONHAr, 2-(4-арил)фенилтиазолил, 2-бензимидазолил$

Таким способом можно получить индолизины **2** с акцепторным заместителем в положении 3. Для изучения биологических свойств представляется перспективным получение индолизинов с другими заместителями. Было решено ввести в положение 3 индолизинов винильный радикал, который можно подвергнуть последующей функционализации. Альтернативой солям Кренке в качестве источника пиридинового фрагмента и винильной группы мы использовали ранее неописанную смесь солей *N*-аллил-2-хлор- и *N*-аллил-2-бромпиридиния **3а**,**b**.

Галогениды **3a,b** получены длительным нагреванием 2-хлорпиридина и аллилбромида. Согласно данным спектров ЯМР ¹H, соединения **3a,b** обра-



Фрагмент спектра ЯМР ¹Н смеси изомеров **3a** и **3b**

зуются примерно в равных количествах. Сигналы протонов H-6 и H-5 пиридинового цикла катионов накладываются и проявляются в виде мультиплета (наложение двух дублетов) и триплета при 9.58-9.59 и 8.23 м. д. соответственно. Сигнал протона H-5 имеет КССВ J=6.8 Гц, что является типичным для пиридинового ядра аналогичных систем [7]. Однако в этом спектре наблюдается удвоение сигналов протонов H-3 (дублеты) и H-4 (триплеты), вероятно, за счёт разного экранирующего эффекта галогенов (рисунок).

В масс-спектре смеси солей **3a,b** присутствуют четыре основных сигнала катионов: 154 [M(**3a**) – 35 Cl] (100), 156 [M(**3a**) – 37 Cl] (24), 198 [M(**3b**) – 79 Br] (52), 200 [M(**3b**) – 81 Br] (50). Шестнадцать сигналов в спектре ЯМР 13 С также однозначно подтверждают образование смеси солей.

Возможно, обмен галогенов, приводящий к образованию смеси солей **3a**,**b**, протекает по следующей схеме:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & \stackrel{}{\overset{}_{N}} & \stackrel{}{\overset{}_{Cl}} \\ & \stackrel{}{\overset{}_{Br}} \\ & &$$

В отличие от солей Кренке 1, которые реагируют с производными ацетонитрила в основной среде с образованием индолизинов 2, соли 3a,b в присутствии двух эквивалентов триэтиламина реагирует с малонодинитрилом или нитрилами 4a-d с образованием продуктов нуклеофильного замещения – *N*-аллил-1,2-дигидропиридинов 5 и 6a-d.

4, **6 a** Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeOC₆H₄, **c** Ar = 4-ClC₆H₄, **d** Ar = 4-O₂NC₆H₄

Соединения $6\mathbf{a}$ — \mathbf{d} , как и ранее полученные (2E)-(1-метилпиридин-2(1H)-илиден)(4-арил-1,3-тиазол-2-ил)этаннитрилы [8], существуют в виде (E)-изомеров, в пользу чего свидетельствует анализ их спектров ЯМР 1 Н. В работе [8] мы предположили, что стабилизация (E)-изомера возможна за счёт формирования внутримолекулярной водородной связи между атомом азота тиазольного цикла и атомом H-3 пиридинового цикла.

Сравнение спектральных характеристик соединения **5** и дигидропиридинов **6a**—**d** также указывает на возможность образования внутримолекулярной водородной связи между атомом H-3 пиридинового цикла и атомом азота тиазольного цикла у последних. Возможны и другие причины *пери*эффекта. В дальнейшем планируется на эмпирическом материале провести более тщательные исследования, в том числе и квантово-химические расчёты. Так, в спектре ЯМР ¹Н соединения **5** протон H-3 пиридинового цикла проявляется при 7.27 м. д. в виде дублета с КССВ J = 9.1 Гц. В спектрах соединений **6а**—**d** дублет протона H-3 проявляется в области 8.70—8.74 м. д. (J = 9.2 Гц), т. е. наблюдается значительное смещение сигнала в слабое поле. Химические сдвиги сигналов протонов H-6 пиридинового цикла в спектрах соединений **5** и **6а**—**d** отличаются незначительно.

1,2-Дигидропиридины **5**, **6a–d** гладко циклизуются по Торпу с образованием индолизинов **7**, **8a–d** в присутствии 10% водного раствора КОН. Достаточно высокие выходы конечных продуктов косвенно свидетельствуют о том, что исходные соединения **6a–d** являются (*E*)-изомерами.

5
$$\frac{\text{KOH}}{\text{DMF, H}_2\text{O}}$$
 $\frac{\text{KOH}}{\text{KOMH. T., 8 u}}$ $\frac{\text{KOH}}{\text{NH}_2\text{C}}$ $\frac{\text{KOH}}{\text{KOMH. T., 8 u}}$ $\frac{\text{KOH}}{\text{NH}_2\text{C}}$ $\frac{\text{NMH}_2\text{C}}{\text{NH}_2}$ $\frac{\text{NMH}_2\text{C}}{\text{NMH}_2}$

8 a Ar = Ph, **b** Ar = 4-MeOC₆H₄, **c** Ar = 4-ClC₆H₄, **d** Ar = 4-O₂NC₆H₄

В ИК спектрах индолизинов **7**, **8а–d** исчезает пик сопряжённой цианогруппы в области $2157–2161 \text{ см}^{-1}$ и появляется полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям аминогруппы в области $3277–3429 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, разработан простой метод синтеза 2-амино-3-винилиндолизинов с широкими возможностями функционализации пиррольного фрагмента молекулы индолизина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Spectrum One (PerkinElmer) в таблетках КВг. Спектры ЯМР ¹Н зарегистрированы на приборах Varian VRX-200 (200 МГц, соединение **8d**) и Bruker Avance II-400 (400 МГц, остальные соединения). Спектры ЯМР ¹³С зарегистрированы на приборе Bruker Avance II-400 (100 МГц). Растворитель для всех спектров ЯМР – ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры записаны на спектрометре МХ-1321 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 70 эВ. Элементный анализ проведён на приборе Eurovector EA-3000. Температуры плавления определены на блоке Кофлера. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 3:5, проявители – пары иода или УФ облучение.

Получение смеси солей 3а,b. Смесь 3.40 г (30 ммоль) 2-хлорпиридина и 3.87 г (32 ммоль) аллилбромида нагревают без растворителя при 70 °C в течение 6 ч. После охлаждения к смеси добавляют 40 мл ацетона и выдерживают 1 сут при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством ацетона. Выход 2.11 г (30%), белые кристаллы, т. пл. 32–33 °C. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д. (J, Γ ц): 5.35 (2H, д, J = 18.0) и 5.41–5.48 (2H, м, =CH₂ (3a+3b)); 5.55 (4H, уш. с, NCH₂ (3a+3b)); 6.08–6.16 (2H, м, =CH (3a+3b)); 8.23 (2H, т, J = 6.8, H-5 (3a+3b)); 8.45 (1H, д, J = 8.1, H-3 (3b)); 8.54 (1H, д, J = 7.8, H-4 (3a)); 8.59 (1H, т, J = 7.8, H-3 (3a)); 8.75 (1H, т, J = 8.1, H-4 (3b)); 9.58–9.59 (2H, м, H-6 (3a+3b)). Спектр ЯМР 13 С, δ , м. д.: 61.6; 63.9; 96.0; 122.0; 122.2; 127.4; 127.6; 130.0; 130.3; 130.9; 134.8; 139.4; 147.4; 148.5; 148.7; 150.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 [3b - 81 Br] (50), 198 [3b - 79 Br] (52), 156 [3a - 37 Cl] (24), 154 [3a - 35 Cl] (100).

Получение соединений 5, 6а–d. К смеси $0.235 \, \mathrm{r}$ (1 ммоль) солей **3а,b** и 1 ммоль малонодинитрила или нитрила **4а–d** в 10 мл EtOH добавляют $0.280 \, \mathrm{мл}$ (2 ммоль) $\mathrm{Et}_3\mathrm{N}$. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, затем выдерживают 1 сут при температуре 0– $2 \, ^{\circ}\mathrm{C}$. Полученный осадок отфильтровывают и промывают EtOH .

- **2-(1-Аллилпиридин-2(1***H***)-илиден)малононитрил (5)**. Выход 0.110 г (60%), жёлтые иглы, т. пл. 94–95 °C (МеОН). ИК спектр, v, см⁻¹: 2195, 2165. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Γ ц): 5.04–5.11 (3H, м, NCH₂, CH₂CH=C<u>H</u>(*mpahc*-)); 5.35 (1H, д, J = 10.5, CH₂CH=C<u>H</u>(*цис*-)); 5.98–6.09 (1H, м, С<u>H</u>=CH₂); 6.77 (1H, т, J = 6.7, H-5); 7.27 (1H, д, J = 9.1, H-3); 7.62 (1H, т, J = 9.1, H-4); 7.90 (1H, д, J = 6.7, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 57.5; 96.0; 114.4; 118.3; 119.4; 121.6; 132.1; 139.2; 142.8; 154.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 183 [M]⁺ (10), 143 (80), 41 (100). Найдено, %: С 72.09; Н 4.86; N 23.10. С₁₁Н₉N₃. Вычислено, %: С 72.11; H 4.95; N 22.93.
- (*E*)-2-(1-Аллилпиридин-2(1*H*)-илиден)-2-(4-фенилтиазол-2-ил)ацетонитрил (6а). Выход 0.200 г (63%), оранжевый порошок, т. пл. 114–115 °C (EtOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 2165. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Γ ц): 5.06 (2H, д, *J* = 5.5, NCH₂); 5.26 (1H, д, *J* = 17.1, CH₂CH=C<u>H</u>(*mpauc*-)); 5.35 (1H, д, *J* = 10.3, CH₂CH=C<u>H</u>(*μuc*-)); 5.99–6.04 (1H, м, С<u>H</u>=CH₂); 6.70 (1H, т, *J* = 6.7, H-5 Py); 7.25–7.28 (1H, м, H Ph); 7.35–7.39 (2H, м, H Ph); 7.48–7.52 (2H, м, H-4 Py, H-5 тиазол); 7.81 (1H, д, *J* = 6.7, H-6 Py); 7.87 (2H, д, *J* = 7.8, H Ph); 8.73 (1H, д, *J* = 9.2, H-3 Py). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 58.6; 96.0; 108.7; 113.8; 119.6; 124.0; 124.3; 126.3; 127.9; 128.9; 132.7; 135.0; 136.5; 136.9; 141.7; 152.4; 153.7. Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 317 (44) [M]⁺, 277 (100). Найдено, %: C 71.82; H 4.80; N 13.32; S 9.98. C₁₉H₁₅N₃S. Вычислено, %: C 71.90; H 4.76; N 13.24; S 10.10.
- (*E*)-2-(1-Аллилпиридин-2(1*H*)-илиден)-2-[4-(4-метоксифенил)тиазол-2-ил]-ацетонитрил (6b). Выход 0.208 г (60%), оранжевый порошок, т. пл. 138–140 °C (ЕtOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 2161. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Γ ц): 3.80 (3H, c, OCH₃); 5.04 (2H, д, J = 5.5, NCH₂); 5.25 (1H, д, J = 17.0, CH₂CH=C \underline{H} (*mpahc*-)); 5.35 (1H, д, J = 10.5, CH₂CH=C \underline{H} (*μuc*-)); 5.98–6.08 (1H, м, С \underline{H} =CH₂); 6.67–6.71 (1H, м, H-5 Py); 6.91 (2H, д, J = 7.0, H Ar); 7.33 (1H, уш. с, H-5 тиазол); 7.45–7.50 (1H, м, H-4 Py); 7.78–7.80 (3H, м, H-6, H Ar); 8.71 (1H, д, J = 9.2, H-3 Py). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 55.4; 58.6; 96.0; 106.8; 113.6; 114.2; 119.7; 124.2; 124.3; 127.6; 127.9; 132.7; 136.6; 141.6; 152.3; 153.7; 159.3; 167.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 347 (60) [M]⁺, 307 (100). Найдено, %: С 69.18; H 4.76; N 12.13; S 9.11. $C_{20}H_{17}N_3$ OS. Вычислено, %: С 69.14; H 4.93; N 12.09; S 9.23.
- (*E*)-2-(1-Аллилпиридин-2(1*H*)-илиден)-2-[4-(4-хлорфенил)тиазол-2-ил]ацетонитрил (6c). Выход 0.253 г (72%), оранжевый порошок, т. пл. 172–173 °C (ЕtOH). ИК спектр, \mathbf{v} , см⁻¹: 2157. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Γ п): 5.05 (2H, д, J = 5.5, NCH₂); 5.26 (1H, д, J = 17.1, CH₂CH=C $\underline{\mathbf{H}}$ (*mpahc*-)); 5.35 (1H, д, J = 10.4, CH₂CH=C $\underline{\mathbf{H}}$ (*quc*-)); 5.98–6.08 (1H, м, С $\underline{\mathbf{H}}$ =CH₂); 6.72 (1H, т, J = 6.7, H-5 Py); 7.37 (2H, д, J = 8.3, H Ar); 7.49–7.53 (1H, м, H-4 Py); 7.56 (1H, уш. с, H-5 тиазол); 7.83 (1H, д, J = 6.7, H-6 Py); 7.89 (2H, д, J = 8.3, H Ar); 8.70 (1H, д, J = 9.2, H-3 Py). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 58.6;

64.8; 96.0; 109.4; 113.9; 119.7; 123.9; 124.4; 127.9; 128.8; 132.6; 133.8; 136.9; 141.7; 152.4; 152.5; 167.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 (27) [M]⁺, 311 (100). Найдено, %: C 64.90; H 4.08; N 12.10; S 9.05. $C_{19}H_{14}CIN_3S$. Вычислено, %: C 64.86; H 4.01; N 11.94; S 9.11.

(*E*)-2-(1-Аллилпиридин-2(1*H*)-илиден)-2-[4-(4-нитрофенил)тиазол-2-ил]ацетонитрил (6d). Выход 0.293 г (81%), бордовый порошок, т. пл. 159–163 °C. ИК спектр, v, см⁻¹: 2161, 1547. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д. (*J*, Γ ц): 5.07 (2H, д, J = 5.4, NCH₂); 5.27 (1H, д, J = 17.1, CH₂CH=C \underline{H} ((*mpahc*-)); 5.36 (1H, д, J = 10.3, CH₂CH=C \underline{H} ((*uuc*-)); 6.00–6.09 (1H, м, С \underline{H} =CH₂); 6.77 (1H, т, J = 6.6, H-5 Py); 7.55–7.59 (1H, м, H-4 Py); 7.88 (1H, д, J = 6.6, H-6 Py); 7.91 (1H, уш. с, H-5 тиазол); 8.14 (2H, т, J = 8.7, H Ar); 8.22 (2H, д, J = 8.7, H Ar); 8.74 (1H, д, J = 9.2, H-3 Py). Спектр ЯМР 13 С, δ , м. д.: 58.7; 64.8; 113.3; 114.8; 119.6; 124.1; 124.3; 124.5; 127.1; 132.9; 138.0; 140.9; 142.2; 146.7; 151.6; 152.3; 168.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362 (59) [M]⁺, 322 (100). Найдено, %: C 63.13; H 3.89; N 15.43; S 8.89. C_{19} H₁₄N₄O₂S. Вычислено, %: C 62.97; H 3.89; N 15.46; S 8.85.

Получение соединений 7, 8а–d. К раствору 1 ммоль дигидропиридина **5, 6а–d** в 5–7 мл ДМФА при перемешивании добавляют 0.56 мл (1.0 ммоль) 10% водного раствора КОН. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 8 ч, затем добавляют 5–7 мл H_2 О и выдерживают 1 сут при низкой температуре. Полученный осадок отфильтровывают, промывают последовательно H_2 О и EtOH.

2-Амино-3-винилиндолизин-1-карбонитрил (7). Выход 0.124 г (68%), бежевый порошок, т. пл. 151–153 °С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3400, 3301, 3209, 2197. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д. (J, Γ ц): 5.16 (1H, д, J = 12.3, CH=CH(μ uc-)); 5.31 (2H, уш. с, NH₂); 5.42 (1H, д, J = 17.8, CH=CH(μ pahc-)); 6.78 (1H, т, J = 6.8, H-6); 6.91 (1H, д. д, J = 17.8, J = 12.3, CH=CH₂); 7.02–7.06 (1H, м, H-7); 7.34 (1H, д, J = 8.6, H-8); 8.32 (1H, уш. с, H-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 182 (100) [М–Н]⁺. Найдено, %: С 72.19; H 5.03; N 23.08. С₁₁Н₉N₃. Вычислено, %: С 72.11; H 4.95; N 22.93.

3-Винил-1-(4-фенилтиазол-2-ил)индолизин-2-амин (8а). Выход 0.285 г (90%), жёлтый порошок, т. пл. 141–144 °C. ИК спектр, v, см⁻¹: 3421, 3287. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д. (J, Γ ц): 5.19 (1H, д, J = 12.4, CH=C \underline{H} (μ uc-)); 5.48 (1H, д, J = 17.8, CH=C \underline{H} (μ uc-)); 6.18 (2H, уш. с, NH₂); 6.77 (1H, т, J = 6.8, H-6); 7.00–7.11 (2H, м, H-7, C \underline{H} =CH₂); 7.30–7.34 (1H, м, H Ph); 7.42–7.46 (2H, м, H Ph); 7.71 (1H, уш. с, H-5 тиазол); 7.74 (1H, д, J = 8.9, H-8); 7.98 (2H, д, J = 7.2, H Ph); 8.35 (1H, д, J = 6.7, H-5). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 96.0; 108.0; 108.2; 108.6; 111.7; 115.4; 121.4; 123.5; 124.0; 126.4; 128.2; 129.0; 130.8; 134.7; 138.8; 153.2; 162.4. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 317 (100) [М]⁺. Найдено, %: С 71.82; H 4.87; N 13.28; S 10.03. C₁₉H₁₅N₃S. Вычислено, %: С 71.90; H 4.76; N 13.24; S 10.10.

3-Винил-1-[4-(4-метоксифенил)тиазол-2-ил]индолизин-2-амин (8b). Выход 0.198 г (57%), жёлтый порошок, т. пл. 159–160 °С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3429, 3308. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д. (J, Γ и): 3.83 (3H, c, OCH₃); 5.19 (1H, д, J = 12.3, CH=C<u>H</u>(μ uc-)); 5.48 (1H, д, J = 17.7, CH=C<u>H</u>(μ uc-)); 6.19 (2H, уш. c, NH₂); 6.77 (1H, т, J = 6.9, H-6); 6.95–7.12 (4H, м, H-7, C<u>H</u>=CH₂, H Ar); 7.50 (1H, с, H-5 тиазол); 7.73 (1H, д, J = 8.7, H-8); 7.90 (2H, д, J = 8.6, H Ar); 8.35 (1H, д, J = 6.9, H-5). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 55.5; 96.0; 106.6; 108.0; 108.1; 111.6; 114.4; 115.4; 121.3; 123.5; 124.0; 127.5; 127.7; 130.8; 138.8; 153.1; 159.5; 162.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 347 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 69.22; H 4.83; N 12.08; S 9.14. C_{20} H₁₇N₃OS. Вычислено, %: C 69.14; H 4.93; N 12.09; S 9.23.

3-Винил-1-[4-(4-хлорфенил)тиазол-2-ил]индолизин-2-амин (8c). Выход 0.316 г (90%), жёлтый порошок, т. пл. 184–185 °C. ИК спектр, v, см⁻¹: 3404, 3278. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Γ ц): 5.19 (1H, д, J = 12.2, CH=C \underline{H} (μ uc-)); 5.48 (1H, д, J = 17.7, CH=C \underline{H} (μ uc-)); 6.14 (2H, уш. c, NH₂); 6.77 (1H, т, J = 6.8, H-6); 6.99–7.09 (2H, м, H-7, C \underline{H} =CH₂); 7.45 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 7.73 (1H, д, J = 8.8, H-8); 7.79 (1H, c, H-5 тиазол); 8.00 (2H, д, J = 8.4, H Ar); 8.35 (1H, д, J = 6.8, H-5). Спектр ЯМР 13 С, δ , м. д.:

96.0; 108.0; 108.2; 109.3; 111.7; 115.4; 121.5; 123.5; 124.0; 128.0; 129.0; 130.9; 132.9; 133.4; 138.7; 152.0; 162.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 64.88; H 4.15; N 12.09; S 9.04. $C_{19}H_{14}CIN_3S$. Вычислено, %: C 64.86; H 4.01; N 11.94; S 9.11.

3-Винил-1-[4-(4-нитрофенил)тиазол-2-ил]индолизин-2-амин (8d). Выход 0.271 г (75%), коричневый порошок, т. пл. 190–191 °C. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3390, 3277. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д. (J, Γ п): 5.19 (1H, д, J = 12.3, CH=CH(μ uc-)); 5.54 (1H, д, J = 17.8, CH=CH(μ uc-)); 6.26 (2H, уш. c, NH₂); 6.84 (1H, т, J = 6.7, H-6); 7.00–7.23 (2H, м, H-7, CH=CH₂); 7.77 (1H, д, J = 8.8, H-8); 8.13–8.38 (5H, м, H-5 тиазол, H Ar); 8.48 (1H, д, J = 6.7, H-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362 (100) [M] $^+$. Найдено, %: C 63.11; H 3.78; N 15.32; S 8.91. С₁₉H₁₄N₄O₂S. Вычислено, %: C 62.97; H 3.89; N 15.46; S 8.85.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. F. Kröhnke, W. Heffe, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 70, 864 (1937).
- 2. H. Pauls, F. Kröhnke, Chem. Ber., 110, 1294 (1977).
- 3. Г. Е. Хорошилов, Т. А. Сараева, К. Ю. Кузнецов, *XГС*, 1109 (2008). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **44**, 895 (2008).]
- 4. J. Joule, K. Mills, *Heterocyclic chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons, Oxford, 2010, p. 539.
- 5. G. S. Singh, E. E. Mmatli, Eur. J. Med. Chem., 46, 5237 (2011).
- 6. Н. М. Твердохлеб, Г. Е. Хорошилов, Р. И. Зубатюк, О. В. Шишкин, *XГС*, 772 (2013).
- 7. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer, Berlin, 2000, p. 187.
- 8. G. Khoroshilov, I. Demchak, T. Saraeva, Synthesis, 1541 (2008).

¹ Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Оборонная, 2, Луганск 91011, Украина e-mail: khoroshilov@inbox.ru

Поступило 5.04.2013