

В. В. Доценко<sup>1\*</sup>, С. Г. Кривоколыско<sup>1</sup>

**ОКИСЛЕНИЕ ТИОАМИДОВ СИСТЕМОЙ ДМСО–НСІ:  
УДОБНЫЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА  
1,2,4-ТИАДИАЗОЛОВ, ИЗОТИАЗОЛО[5,4-*b*]ПИРИДИНОВ  
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ**

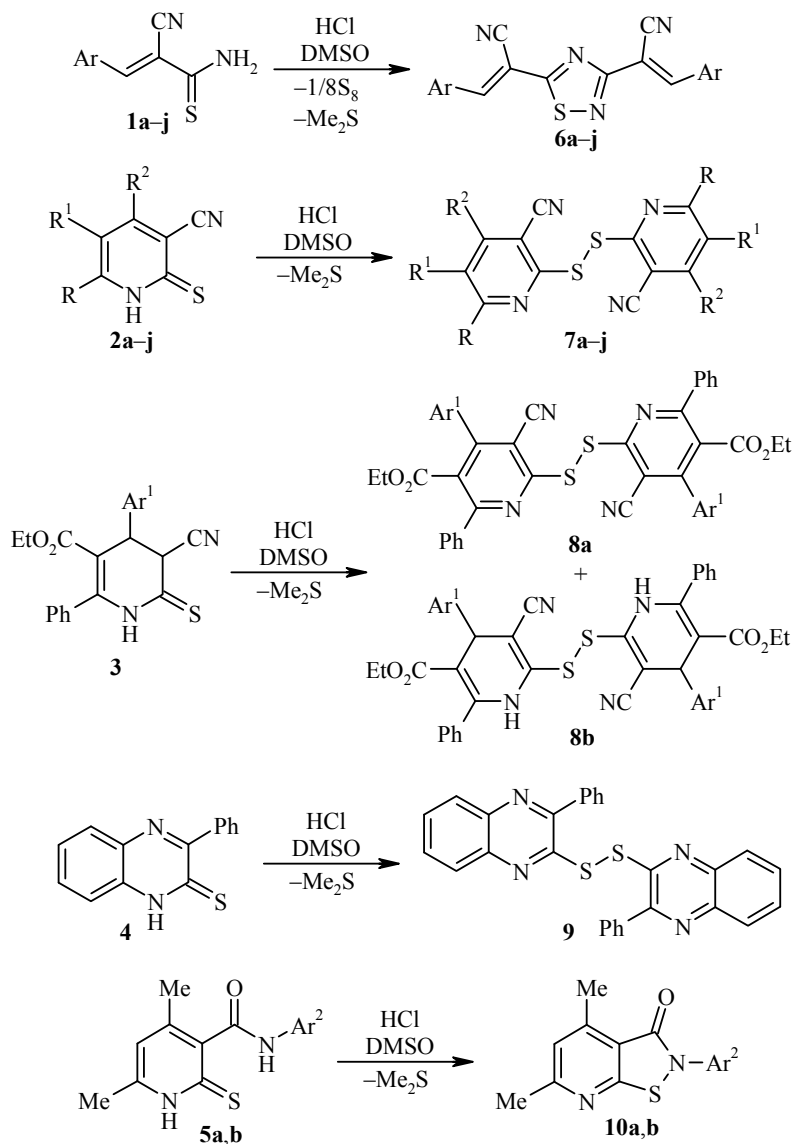
Обработкой 3-арил-2-цианотиоакриламидов системой ДМСО–НСІ при кратковременном нагревании получены (2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)-бис(3-арилакрилонитрилы). В тех же условиях циклические тиоамиды (производные 2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила и хиноксалин-2(1*H*)-тиона) с хорошими выходами превращаются в бис(гетарил)дисульфиды. Этиловый эфир 6-тиоксо-5-циано-2-фенил-4-(4-хлорфенил)-1,4,5,6-тетрагидропиридин-3-карбоновой кислоты при обработке системой ДМСО–НСІ даёт смесь продуктов окисления по атому серы и по гетерокольцу. Окисление *N*-арил-4,6-диметил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамидов приводит к изотиазоло[5,4-*b*]пиридинам.

**Ключевые слова:** диметилсульфоксид, дисульфиды, изотиазоло[5,4-*b*]пиридины, пиридин-2(1*H*)-тионы, 1,2,4-тиадиазолы, тиоамиды, цианотиоацетамид, окисление, окислительная димеризация.

Диметилсульфоксид, активированный различными электрофильными агентами, представляет собой эффективный и универсальный окислитель, широко используемый в современной практике органического синтеза [1–5]. Одним из наиболее простых и доступных реагентов такого типа является ДМСО, активированный НСІ. Системы ДМСО–НХ (X = Cl, Br) ранее были успешно использованы для окисления ацетофенонов в арилглиоксали [6], галогенирования ароматических соединений [7], а также для окислительной димеризации первичных тиоамидов и тиомочевин в 3,5-дизамещённые 1,2,4-тиадиазолы [8, 9]. Механизм последней реакции обсуждается в работах [9–11]. Интересно отметить, что в присутствии ацетона или его гомологов система ДМСО–НСІ превращает тиомочевины в производные 2-аминотиазола и 2-иминотиазолина [11]. Данный метод представляет собой альтернативу классическому синтезу Ганча и позволяет получать производные тиазола без использования  $\alpha$ -галогенкарбонильных соединений.

Продолжая исследования в области химии цианотиоацетамида и его циклических производных [12–16], мы решили изучить поведение ряда линейных и циклических тиоамидов **1–5** по отношению к системам ДМСО–НСІ и ДМСО–НСІ–ацетон. Обнаружено, что при добавлении 30% НСІ в раствор 3-арил-2-цианопроп-2-ентииоамидов **1a–j** в ДМСО при 25 °С протекает быстрая реакция, сопровождающаяся образованием диметилсульфида и элементарной серы. В качестве основного продукта были выделены производные 1,2,4-тиадиазола **6a–j**. Строение последних подтверждено комплексом спектральных данных (спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ВЭЖХ-МС) и результатами элементного анализа. Взаимодействие тиоамидов **1a–j** с системой ДМСО–НСІ–ацетон в аналогичных условиях даёт те же продукты окислительной димеризации – тиадиазолы **6a–j**. Ни в одном из случаев не

было обнаружено примесей продуктов реакции с участием ацетона, даже в случае большого избытка последнего. Более того, ацетон оказался подходящим растворителем для реакции окисления тиаминов **1a–j**. Использование избытка ДМСО или HCl способствует более быстрой и полной конверсии субстратов и не влияет на выходы целевых продуктов. (2*E*)-3-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-2-цианотиоакриламид (**1a**) был также подвергнут окислению в присутствии избытка гексанона-2, циклогексанона, ацетоуксусного эфира и ацетилаcetона. Во всех случаях был выделен только триадиазол **6a**.



**1, 6 a** Ar = 4-HO-3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, **b** Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **c** Ar = 2-фурил, **d** Ar = 4-PhCOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**e** Ar = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **f** Ar = 4-(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **g** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **h** Ar = 3,4-(OCH<sub>2</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  
**i** Ar = 5-O<sub>2</sub>N-2-фурил, **j** Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **2, 7 a** R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = H; **b** R = Ph, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H;  
**c** R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = 2-тиенил; **d** R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H; **e** R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**f** R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **g** R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **h** R + R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = 2-фурил;  
**i** R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; **j** R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 2-фурил; **3, 8** Ar<sup>1</sup> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**5, 10 a** Ar<sup>2</sup> = 3-Cl-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; **b** Ar<sup>2</sup> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Окисление 2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрилов **2a–j** системами ДМСО–HCl и ДМСО–HCl–ацетон даёт исключительно бис(пирид-2-ил)-дисульфиды **7a–j** с хорошими выходами (65–91%). Следует отметить, что в случае соединения **3** окислению подвергается также и тетрагидропиридиновый фрагмент, что в итоге приводит к образованию смеси дисульфида **8a** и его 1,4-дигидроаналога **8b** в соотношении ~3:1. Последовательное добавление ДМСО и HCl к кипящей суспензии 3-фенилхиноксалин-2(1*H*)-тиона (**4**) в ацетоне приводит к образованию дисульфида **9** с выходом 88%. Иначе протекает окисление 2-тиоксоникотинамидов **5a,b** – в этом случае соседство тиоксогруппы и карбамоильного фрагмента благоприятствует окислительной циклизации, приводящей к изотиазоло[5,4-*b*]пиридинам **10a,b**.

В заключение стоит отметить, что система ДМСО–HCl может быть с успехом использована для окисления многих соединений с тиоамидным фрагментом. Предложенный метод получения 1,2,4-тиадиазолов, изотиазолопиридинов и бис(гетарил)дисульфидов является препаративным и даёт высокие выходы целевых продуктов. Необходимо также отметить исключительную доступность и дешевизну окислителя, региоселективность и высокую скорость окисления, а также отсутствие необходимости очистки полученных соединений в большинстве случаев. Окисление частично гидрированных пиридиновых субстратов протекает неселективно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на приборах Bruker Avance DPX-300 (300 МГц), Varian Unian Plus (400 МГц) и Bruker DRX-500 (500 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C зарегистрированы в режиме гетероядерного декаплинга на приборе Bruker DRX-500 (125 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. ВЭЖХ-МС анализ соединений **6a,c**, **7a,b,d,e** и **10a** проведён на жидкостном хроматографе Agilent 1100 с детекторами DAD, ELSD Sedex 75, совмещённом с масс-спектрометром Agilent LC/MSD VL, ионизация электрораспылением. ВЭЖХ-МС анализ остальных соединений 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-спектрометром. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент – система ацетон–гексан, 1:1, проявитель – пары иода или УФ детектор.

Исходные 3-арил-2-цианотиоакриламиды **1a–j** были получены конденсацией цианотиоацетамида [17] с ароматическими альдегидами по известной методике [18]. Физические константы и спектральные данные соответствуют описанным в литературе [18–21]. 2-Тиоксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (**2a**) [22], 2-тиоксо-6-фенил-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (**2b**) [23] и 2-тиоксо-2,5,6,7-тетрагидро-1*H*-циклопента[*b*]пиридин-3-карбонитрил (**2d**) [24] были получены взаимодействием цианотиоацетамида с натриевыми солями енолятов α-формилкетонов по известным методикам.

Реакцией *N*-(циклоалкен-1-ил)морфолинов с 3-(гет)арил-2-цианопрор-2-ентиамидами по известным методикам [25–27] были синтезированы 4-(2-тиенил)-2-тиоксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-циклогепта[*b*]пиридин-3-карбонитрил (**2c**), 2-тиоксо-4-(2-хлорфенил)-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (**2e**), 2-тиоксо-4-(4-хлорфенил)-2,5,6,7-тетрагидро-1*H*-циклопента[*b*]пиридин-3-карбонитрил (**2f**), 2-тиоксо-4-(2-хлорфенил)-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-циклогепта[*b*]пиридин-3-карбони-

трил (**2g**) и 2-тиоксо-4-(2-фурил)-2,5,6,7-тетрагидро-1*H*-циклопента[*b*]пиридин-3-карбонитрил (**2h**). 4,5,6-Триметил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (**2i**) получен конденсацией 3-метилпентан-2,4-диона с цианотиоацетамидом [28]. 6-(4-Метилфенил)-2-тиоксо-4-(2-фурил)-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (**2j**) синтезирован по известной методике [29]. Этиловый эфир 6-тиоксо-2-фенил-4-(4-хлорфенил)-5-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-3-карбоновой кислоты (**3**) получен по методу [30]. Синтез 3-фенилхиноксалин-2(1*H*)-тиона (**4**) описан в патенте [31], 2-тиоксоникотинамиды **5a,b** синтезированы по методике [32].

**4-[(*E*)-3-Амино-3-тиоксо-2-цианопрор-1-ен-1-ил]фенил-бензоат (**1d**)** получен из цианотиоацетамида и 4-формилфенилбензоата по методу [18]. Выход 67%, жёлто-оранжевый порошок, т. пл. 187–189 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.54 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 8.8, <sup>5</sup>*J* = 1.9, H Ar); 7.64 (2H, д. д. д., <sup>3</sup>*J* = 7.8, <sup>3</sup>*J* = 7.6, <sup>5</sup>*J* = 1.5, H Ar); 7.83 (1H, д. т., <sup>3</sup>*J* = 7.6, <sup>4</sup>*J* = 1.5, H Ar); 8.06 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 8.8, <sup>5</sup>*J* = 1.9, H Ar); 8.13 (1H, с, Ar–CН=); 8.17 (2H, уш. д., <sup>3</sup>*J* = 7.8, H Ar); 9.68 (1H, уш. с) и 10.16 (1H, уш. с, NH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 66.48; Н 3.99; N 9.18. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 66.22; Н 3.92; N 9.08.

**(*E*)-2-Циано-3-{4-[(4-хлорбензил)окси]фенил}проп-2-ентиаомид (**1f**)** получен из цианотиоацетамида и 4-(4-хлорбензилокси)бензальдегида по методу [18]. Выход 75%, оранжевый порошок, т. пл. 183–185 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3390, 3275, 3160 (C(S)NH<sub>2</sub>), 2207 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.23 (2H, с, OCH<sub>2</sub>); 7.22 (2H, д., <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 7.47 (2H, д., <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 7.51 (2H, д., <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 7.98 (2H, д., <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 8.08 (1H, с, Ar–CН=); 9.50 (1H, уш. с) и 10.02 (1H, уш. с, NH<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z*: 329.4 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 61.94; Н 4.07; N 8.62. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 62.10; Н 3.98; N 8.52.

**Получение (2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис(3-арилакрилонитрилов) **6a–j**** (общая методика). В стакан объёмом 10 мл вносят 1.5 ммоль соответствующего тиоакриламида **1a–j**, добавляют 3–5 мл ацетона и 0.6 мл (8.45 ммоль) ДМСО, при необходимости смесь подогревают до полного растворения тиоамида. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавляют по каплям 0.5 мл (4.7 ммоль) 30% HCl. При этом происходит моментальное окрашивание реакционной смеси в красный цвет, затем обесцвечивание и помутнение (образование коллоидной серы), и в течение нескольких секунд образуется осадок продукта (*Внимание! Выделяется диметилсульфид!*). Полученную суспензию перемешивают при кипении в течение 1–2 мин с частичным упариванием ацетона, охлаждают, разбавляют 5 мл EtOH, выдерживают в течение 24 ч при 20 °С, отфильтровывают, промывают EtOH. Для очистки от примеси серы полученный продукт перекристаллизовывают из подходящего растворителя или растворяют в минимальном объёме ДМСО, профильтровывают через бумажный фильтр и осаждают продукт водным EtOH. Реакцию также можно проводить в отсутствие ацетона в среде чистого ДМСО с последующими высаждением продуктов водным спиртом и очисткой, как указано выше. В этом случае выходы тиадиазолов **6a–j** сопоставимы или на ~5–10% ниже, возможно, ввиду большей растворимости продуктов в ДМСО.

Соединения **6a–j** представляют собой порошки различных оттенков жёлтого цвета, нерастворимые в EtOH, незначительно или умеренно растворимые в ацетоне, растворимые в ДМФА и ДМСО.

**(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-акрилонитрил] (**6a**)**. Выход 0.22 г (69%), темно-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 255–257 °С (ацетон–EtOH, 1:1), *R*<sub>f</sub> 0.46 (ацетон–гексан, 1:1). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2216 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.87 (6H, с, 2OCH<sub>3</sub>); 6.96 (1H, д., <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 6.99 (1H, д., <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 7.56 (1H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 8.3, <sup>4</sup>*J* = 1.5, H Ar); 7.66 (1H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 8.3, <sup>4</sup>*J* = 1.5, H Ar); 7.74 (1H, д., <sup>4</sup>*J* = 1.5, H Ar); 7.76 (1H, д., <sup>4</sup>*J* = 1.5, H Ar); 8.37 (1H, с, Ar–CН=); 8.41 (1H, с, Ar–CН=); 10.29 (1H, уш. с, OH); 10.59 (1H, уш. с, OH). Масс-спектр, *m/z*: 433.0 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 60.86; Н 3.80; N 13.09. C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 61.10; Н 3.73; N 12.96.

Тиadiaзол **6a** был получен по аналогичной методике при взаимодействии 300 мг (1.28 ммоль) (2*E*)-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-цианотиоакриламида (**1a**) с 0.3 мл (4.22 ммоль) ДМСО и 0.35 мл (3.31 ммоль) 30% HCl в 2 мл карбонильного соединения (гексанона-2, циклогексанона, ацетоуксусного эфира и ацетилацетона). Выходы составили 69, 43, 57 и 64% соответственно. Спектральные характеристики соответствуют приведённым выше.

**(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-Тиadiaзол-3,5-диил)бис[3-(4-хлорфенил)акрилонитрил] (6b).** Выход 0.18 г (58%), бледно-жёлтые иглы, т. пл. 213–215 °С (ацетон–EtOH, 1:1), *R<sub>f</sub>* 0.87. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2218 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.64 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.4, H Ar); 7.67 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 8.09 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.4, H Ar); 8.13 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 8.61 (1H, с, Ar–CH=); 8.62 (1H, с, Ar–CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 102.6 (=C–CN); 105.1 (=C–CN); 115.9 (C≡N); 116.4 (C≡N); 129.9 (C-3 Ar); 130.1 (C-3 Ar); 131.3 (C-4 Ar); 131.6 (C-4 Ar); 132.3 (C-2 Ar); 132.7 (C-2 Ar); 137.4 (C-1 Ar); 138.4 (C-1 Ar); 149.1 (C тиadiaзол); 150.1 (C тиadiaзол); 168.5 (Ar–CH); 184.6 (Ar–CH). Масс-спектр, *m/z*: 409.5 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 58.88; H 2.57; N 13.84. C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 58.69; H 2.46; N 13.69.

**(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-Тиadiaзол-3,5-диил)бис[3-(2-фурил)акрилонитрил] (6c).** Выход 0.20 г (82%), жёлто-зелёный порошок, т. пл. 207–209 °С (с разл., ДМСО–EtOH, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2224 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 6.88 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 3.3, <sup>3</sup>*J* = 1.7, H-4 Fur); 6.93 (1H, д, д, <sup>3</sup>*J* = 3.3, <sup>3</sup>*J* = 1.7, H-4 Fur); 7.48 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 3.3, H-3 Fur); 7.54 (1H, д, <sup>3</sup>*J* = 3.3, H-3 Fur); 8.17–8.21 (1H, м, H-5 Fur); 8.27–8.31 (1H, м, H-5 Fur); 8.36 (1H, с, –CH=); 8.42 (1H, с, –CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 96.4 (=C–CN); 99.6 (=C–CN); 114.5 (C-4 Fur); 115.1 (C-4 Fur); 116.1 (C≡N); 116.3 (C≡N); 122.2 (C-3 Fur); 125.0 (C-3 Fur); 134.8 (C-5 Fur); 135.0 (C-5 Fur); 148.9 (C тиadiaзол); 149.0 (C тиadiaзол); 149.2 (C-2 Fur); 150.7 (C-2 Fur); 168.8 (CH=C–CN); 184.5 (–CH=C–CN). Масс-спектр, *m/z*: 321.0 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 59.78; H 2.65; N 17.60. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 59.99; H 2.52; N 17.49.

**Дифенил-(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-тиadiaзол-3,5-диил)бис{[(*E*)-2-цианозен-2,1-диил]-4,1-фенилен}добензоат (6d).** Выход 0.31 г (71%), жёлтый порошок, т. пл. 204–207 °С (с разл., ДМСО). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2220 (C≡N), 1744 (CO). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7.58–7.66 (8H, м, H Ar); 7.78–7.81 (2H, м, H Ar); 8.17–8.26 (8H, м, H Ar); 8.68 (2H, уш. с, 2Ar–CH=). Масс-спектр, *m/z*: 581.5 [M+H]<sup>+</sup>, 599.0 [M+H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 70.58; H 3.55; N 9.60. C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 70.33; H 3.47; N 9.65.

**(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-Тиadiaзол-3,5-диил)бис{3-[4-(диметиламино)фенил]акрилонитрил} (6e).** Выход 0.16 г (50%), красный порошок, т. пл. >250 °С (с разл., ДМСО). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2217 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.08 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 3.12 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 6.86 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H Ar); 6.89 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H Ar); 7.97 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H Ar); 8.02 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.0, H Ar); 8.25 (1H, с, Ar–CH=); 8.36 (1H, с, Ar–CH=). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.12 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 3.15 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 6.75 (4H, уш. д, <sup>3</sup>*J* = 7.5, H Ar); 8.00–8.03 (4H, м, H Ar); 8.18 (1H, с, Ar–CH=); 8.36 (1H, с, Ar–CH=). Масс-спектр, *m/z*: 427.5 [M+H]<sup>+</sup>, 853.5 [2M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 67.29; H 5.31; N 19.89. C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>S. Вычислено, %: C 67.58; H 5.20; N 19.70.

**(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-Тиadiaзол-3,5-диил)бис(3-[4-[(4-хлорбензил)окси]фенил]-акрилонитрил) (6f).** Выход 0.31 г (66%), жёлтый порошок, т. пл. 213–215 °С (с разл., ацетон). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2220 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.25 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 5.27 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.24 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 7.27 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 7.47–7.53 (8H, м, H Ar); 8.08 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 8.14 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 8.49 (1H, с, Ar–CH=); 8.52 (1H, с, Ar–CH=). Масс-спектр, *m/z*: 622.0 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 65.34; H 3.61; N 9.12. C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 65.70; H 3.57; N 9.01.

**(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,2,4-Тиadiaзол-3,5-диил)бис[3-(4-метоксифенил)акрилонитрил] (6g).** Выход 0.23 г (77%), жёлтый порошок, т. пл. 215–217 °С (ДМСО). ИК спектр,

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2219 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.88 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.90 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 7.17 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar); 7.22 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar); 8.10 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar); 8.15 (2H, д,  $^3J = 8.4$ , H Ar); 8.53 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ); 8.54 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 401.3  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 818.8  $[\text{2M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ . Найдено, %: С 65.84; Н 3.95; N 14.14.  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 65.98; Н 4.03; N 13.99.

**(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(1,3-бензодиоксол-5-ил)акрилонитрил] (6h)**. Выход 0.18 г (57%), ярко-жёлтый порошок, т. пл. 241–243 °С (с разл.,  $\text{DMCO}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2218 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.20 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.22 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.16 (1H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar); 7.21 (1H, д,  $^3J = 8.0$ , H Ar); 7.63 (1H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar); 7.68–7.75 (3H, м, H Ar); 8.48 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ); 8.49 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 429.4  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Найдено, %: С 61.55; Н 2.88; N 13.24.  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 61.68; Н 2.82; N 13.08.

**(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(5-нитро-2-фурил)акрилонитрил] (6i)**. Выход 0.17 г (54%), коричневый порошок, т. пл. >250 °С ( $\text{DMCO}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1516 ( $\text{NO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.65 (1H, д,  $^3J = 4.0$ , H Ar); 7.68 (1H, д,  $^3J = 4.0$ , H Ar); 7.88 (1H, д,  $^3J = 4.0$ , H Ar); 7.89 (1H, д,  $^3J = 4.0$ , H Ar); 8.47 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ); 8.60 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ). Найдено, %: С 47.15; Н 1.58; N 20.20.  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$ . Вычислено, %: С 46.83; Н 1.47; N 20.48.

**(2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-Тиадиазол-3,5-диил)бис[3-(2-хлорфенил)акрилонитрил] (6j)**. Выход 0.20 г (64%), бледно-жёлтый порошок, т. пл. 241–243 °С ( $\text{DMCO}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2217 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.59–7.76 (6H, м, H Ar); 8.16–8.22 (2H, м, H Ar); 8.73 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ); 8.83 (1H, с,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 409.5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 428.3  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , 836.0  $[\text{2M}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ . Найдено, %: С 58.82; Н 2.55; N 13.89.  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 58.69; Н 2.46; N 13.69.

**Получение бис(гетарил)дисульфидов 7a–j, 9** (общая методика). В стакан объёмом 10 мл вносят 2.0 ммоль соответствующего циклического тиамида **2a–j** или **4**, добавляют 4–5 мл ацетона, доводят до кипения. К полученной суспензии при перемешивании добавляют по каплям последовательно 0.4 мл (5.6 ммоль)  $\text{DMCO}$  и 0.6 мл (5.7 ммоль) 30%  $\text{HCl}$ . Полученную смесь перемешивают при температуре кипения в течение 2–3 мин, при этом, как правило, образуется кристаллический осадок (*Внимание! Выделяется диметилсульфид!*). Реакционную смесь охлаждают, разбавляют 5 мл  $\text{EtOH}$ , выдерживают в течение 24–48 ч при 20 °С, продукт отфильтровывают, промывают  $\text{EtOH}$ , при необходимости перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

Дисульфиды **7a–j** – порошки жёлтого или коричневого цвета, труднорастворимые в большинстве органических растворителей.

**2,2'-Дитиобис(5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил) (7a)**. Выход 0.34 г (91%), светло-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 159–161 °С ( $\text{AcOH}$ ),  $R_f$  0.85. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2217 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.73–1.79 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 1.81–1.87 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 2.75–2.78 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 2.81–2.85 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.92 (2H, с, H-4,4'). Масс-спектр,  $m/z$ : 379.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Найдено, %: С 63.32; Н 4.85; N 14.98.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 63.46; Н 4.79; N 14.80.

**2,2'-Дитиобис(6-фенилникотинонитрил) (7b)**. Выход 0.36 г (85%), бледно-жёлтые мелкие иглы, т. пл. 183–184 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2224 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.40–7.49 (6H, м, H Ph); 7.96–7.99 (4H, м, H Ph); 8.06 (1H, д,  $^3J = 8.1$ , H-5); 8.07 (1H, д,  $^3J = 8.1$ , H-5'); 8.45 (1H, д,  $^3J = 8.1$ , H-4); 8.46 (1H, д,  $^3J = 8.1$ , H-4'). Масс-спектр,  $m/z$ : 423.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Найдено, %: С 68.04; Н 3.41; N 13.40.  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 68.22; Н 3.34; N 13.26.

**2,2'-Дитиобис[4-(2-тиенил)-6,7,8,9-тетрагидро-5H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил] (7c)**. Выход 0.50 г (87%), тёмно-бежевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 160–163 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2219 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.44–1.68 (8H, м,  $4\text{CH}_2$ ); 1.70–1.82 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 2.60–2.74 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 2.97–3.13 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.17–7.33 (4H, м, H Ar); 7.81–7.91 (2H, м,

Н Ar). Найдено, %: С 62.89; Н 4.70; N 9.93.  $C_{30}H_{26}N_4S_4$ . Вычислено, %: С 63.12; Н 4.59; N 9.82.

**2,2'-Дитиобис(6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил) (7d).** Выход 0.23 г (66%), светло-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 212–214 °С (с разл.) (т. пл. 203–204 °С [24]),  $R_f$  0.50. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2219 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.09–2.14 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.92–2.97 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 8.04 (2H, с, H-4,4'). Масс-спектр,  $m/z$ : 351.1 [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 61.57; Н 4.07; N 16.13.  $C_{18}H_{14}N_4S_2$ . Вычислено, %: С 61.69; Н 4.03; N 15.99.

**2,2'-Дитиобис[4-(2-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил] (7e).** Выход 0.44 г (73%), светло-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 225–227 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2215 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.62–1.67 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.74–1.80 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.18–2.31 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.89–2.94 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7.40–7.43 (2H, м, H Ar); 7.52–7.59 (4H, м, H Ar); 7.68–7.71 (2H, м, H Ar). Найдено, %: С 64.00; Н 4.17; N 9.43.  $C_{32}H_{24}Cl_2N_4S_2$ . Вычислено, %: С 64.10; Н 4.03; N 9.34.

**2,2'-Дитиобис[4-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил] (7f).** Выход 0.42 г (73%), ярко-жёлтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 240–243 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2213 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.99–2.07 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.78–2.81 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.98–3.02 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7.57 (4H, д,  $^3J = 8.5$ , H Ar); 7.64 (4H, д,  $^3J = 8.5$ , H Ar). Найдено, %: С 62.88; Н 3.60; N 9.93.  $C_{30}H_{20}Cl_2N_4S_2$ . Вычислено, %: С 63.04; Н 3.53; N 9.80.

**2,2'-Дитиобис[4-(2-хлорфенил)-6,7,8,9-тетрагидро-5H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил] (7g).** Выход 0.49 г (78%), тёмно-бежевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 216–218 °С (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2212 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.43–1.53 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.55–1.65 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.73–1.79 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.42–2.50 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 3.05–3.11 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7.40–7.42 (2H, м, H Ar); 7.54–7.61 (4H, м, H Ar); 7.70–7.72 (2H, м, H Ar). Найдено, %: С 64.90; Н 4.47; N 9.05.  $C_{34}H_{28}Cl_2N_4S_2$ . Вычислено, %: С 65.06; Н 4.50; N 8.93.

**2,2'-Дитиобис[4-(2-фурил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-3-карбонитрил] (7h).** Выход 0.31 г (65%), жёлто-коричневый порошок, т. пл. 226–229 °С (с разл.) (т. пл. 222–223 °С (диоксан) [33]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2207 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.04–2.16 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.93–3.01 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 3.11–3.17 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 6.77–6.83 (2H, м, H Ar); 7.30–7.36 (2H, м, H Ar); 7.97–8.05 (2H, м, H Ar). Найдено, %: С 64.80; Н 3.85; N 11.55.  $C_{26}H_{18}N_4O_2S_2$ . Вычислено, %: С 64.71; Н 3.76; N 11.61.

**2,2'-Дитиобис(4,5,6-триметилникотинитрил) (7i).** Выход 0.30 г (84%), светло-жёлтые иглы, т. пл. 205–207 °С (с разл., ацетон–EtOH, 1:2) (т. пл. 190 °С (EtOH) [34]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2212 ( $C\equiv N$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.19 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2.45 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2.46 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 60.82; Н 5.24; N 15.95.  $C_{18}H_{18}N_4S_2$ . Вычислено, %: С 60.99; Н 5.12; N 15.80.

**2,2'-Дитиобис[6-(4-метилфенил)-4-(2-фурил)никотинитрил] (7j).** Выход 0.47 г (80%), коричневый порошок, т. разл. 250–255 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2212 ( $C\equiv N$ ). Найдено, %: С 69.92; Н 3.94; N 9.79.  $C_{34}H_{22}N_4O_2S_2$ . Вычислено, %: С 70.08; Н 3.81; N 9.62. Продукт не удалось охарактеризовать с помощью спектроскопии ЯМР  $^1H$  и ВЭЖХ-МС, ввиду недостаточной растворимости в доступных растворителях, включая ДМСО и TFA.

**2,2'-Дитиобис(3-фенилхиноксалин) (9).** Выход 0.42 г (88%), белый порошок, т. пл. 235–240 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.65–7.78 (12H, м, H Ar); 7.96–7.98 (4H, м, H Ar); 8.06–8.07 (2H, м, H Ar). Найдено, %: С 70.63; Н 3.74; N 11.95.  $C_{28}H_{18}N_4S_2$ . Вычислено, %: С 70.86; Н 3.82; N 11.81.

**Диэтил-6,6'-дитиобис[2-фенил-4-(4-хлорфенил)-5-цианоникотинат] (8a) и диэтил-6,6'-дитиобис[2-фенил-4-(4-хлорфенил)-5-циано-1,4-дигидропиридин-3-карбоксилат] (8b).** При взаимодействии 515 мг (1.3 ммоль) пиридинтиона **3**, 0.5 мл

(7.5 ммоль) ДМСО и 0.3 мл 30% HCl в 3 мл ацетона по аналогичной методике получено 499 мг (97%) светло-жёлтого продукта окисления, представляющего собой смесь дисульфидов **8a** и **8b** в соотношении ~3:1. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2200 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1726 ( $\text{CO}$  (**8a**)), 1680 ( $\text{CO}$  (**8b**)). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.71 (1.5H, т,  $^3J = 6.9$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (**8b**)); 0.80 (4.5H, т,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (**8a**)); 3.71 (1H, к,  $^3J = 6.9$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (**8b**)); 3.94 (3H, к,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (**8a**)); 4.65 (0.5H, с, 4-CH (**8b**)); 7.25–7.69 (~18H, м, H Ar (**8a+8b**)); 10.25 (0.5H, с, NH (**8b**)).

**Получение изотиазоло[5,4-*b*]пиридинов 10a,b** (общая методика). В стакан объёмом 10 мл вносят 2.5 ммоль соответствующего 2-тиоксоникотинамида **5a,b**, добавляют 2 мл ДМСО, подогревают до растворения. К полученному раствору при перемешивании по каплям добавляют 0.4 мл (3.8 ммоль) 30% HCl. Полученную смесь перемешивают при температуре кипения в течение 1 мин (*Внимание! Выделяется диметилсульфид!*). Реакционную смесь охлаждают, выдерживают в течение 24 ч при 20 °С, разбавляют 5 мл EtOH, кристаллический продукт отфильтровывают, промывают EtOH. Получают изотиазолопиридины **10a,b** в аналитически чистом виде.

**4,6-Диметил-2-(3-хлор-4-метилфенил)изотиазоло[5,4-*b*]пиридин-3(2H)-он (10a)**. Выход 0.62 г (81%), песочный мелкокристаллический порошок, т. пл. 168–170 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1672 ( $\text{CO}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.39 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.60 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.70 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.27 (1H, с, H-5); 7.51 (1H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar); 7.53 (1H, д, д,  $^3J = 8.3$ ,  $^4J = 1.0$ , H Ar); 7.86 (1H, уш. с, H Ar). Масс-спектр,  $m/z$ : 305.0  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Найдено, %: С 58.92; Н 4.40; N 9.30.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: С 59.11; Н 4.30; N 9.19.

**2-(4-Бромфенил)-4,6-диметилизотиазоло[5,4-*b*]пиридин-3(2H)-он (10b)**. Выход 0.75 г (89%), бесцветные кристаллы, т. пл. >250 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1660 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.99 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.40 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.45 (1H, с, H-5); 7.32 (2H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar); 7.76 (2H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar). Найдено, %: С 50.02; Н 3.45; N 8.50.  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: С 50.16; Н 3.31; N 8.36.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. W. Epstein, F. W. Sweat, *Chem. Rev.*, **67**, 247 (1967).
2. R. Oda, Y. Hayashi, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **47**, 480 (1970).
3. A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis*, 165 (1981).
4. T. T. Tidwell, *Synthesis*, 857 (1990).
5. Dimethylsulfoxide (DMSO). Technical Bulletin, Gaylord Chemical Corp., Avail. URL: <http://www.gaylordchemical.com/uploads/images/pdfs/literature/105B.pdf>
6. M. B. Floyd, M. T. Du, P. F. Fabio, L. A. Jacob, B. D. Johnson, *J. Org. Chem.*, **50**, 5022 (1985).
7. G. Majetich, R. Hicks, S. Reister, *J. Org. Chem.*, **62**, 4321 (1997).
8. Y. Takikawa, K. Shimada, K. Sato, S. Sato, S. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 995 (1985).
9. L. Forlani, A. Lugli, C. Boga, A. B. Corradi, P. Sgarabotto, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 63 (2000).
10. L. Forlani, C. Boga, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 768 (2002).
11. C. Boga, L. Forlani, C. Silvestroni, A. B. Corradi, P. Sgarabotto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1363 (1999).
12. В. В. Доценко, Дис. канд. хим. наук, Москва, 2004.
13. В. П. Литвинов, С. Г. Кривоколыско, В. Д. Дяченко, *XFC*, 579 (1999). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **35**, 509 (1999).]
14. В. П. Литвинов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Химия тиенопиридинов и родственных систем*, Наука, Москва, 2006.



15. В. П. Литвинов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, *Изв. АН, Сер. хим.*, 847 (2005). [*Russ. Chem. Bull.*, **54**, 864 (2005).]
16. V. P. Litvinov, V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Elsevier, 2007, vol. 93, p. 117.
17. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, В. В. Половинко, В. П. Литвинов, *ХГС*, 328 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 309 (2012).]
18. V. D. Dyachenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Mendeleev Commun.*, **8**, 23 (1998).
19. J. S. A. Brunskill, A. De, D. F. Ewing, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 629 (1978).
20. В. Я. Гринштейн, Л. А. Шеринь, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 469 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 5392b (1964).
21. D. Villemin, B. Martin, *Synth. Commun.*, **23**, 2259 (1993).
22. G. E. H. Elgemeie, B. A. W. Hussain, *Tetrahedron*, **50**, 199 (1994).
23. Л. А. Родиновская, Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, *ХГС*, 805 (1988). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **24**, 658 (1988).]
24. Л. А. Родиновская, Е. В. Белухина, А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 489 (1994). [*Russ. Chem. Bull.*, **43**, 449 (1994).]
25. Ю. А. Шаранин, Л. А. Родиновская, В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, В. Ю. Мортиков, А. М. Шестопапов, *Журн. орган. химии*, **21**, 683 (1985).
26. Ю. А. Шаранин, В. П. Литвинов, А. М. Шестопапов, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, В. Е. Шкловер, В. К. Промоненков, В. Ю. Мортиков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1768 (1985). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, **34**, 1619 (1985).]
27. В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, Л. А. Родиновская, В. Ю. Мортиков, В. С. Богданов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2101 (1985). [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, **34**, 1940 (1985).]
28. G. Wagner, H. Vieweg, S. Leistner, N. Boehm, U. Krasselt, V. Hanfeld, J. Prantz, R. Grupe, *Pharmazie*, **45** (2), 102 (1990).
29. А. А. Краузе, З. А. Бомика, А. М. Шестопапов, Л. А. Родиновская, Ю. Э. Пелчер, Г. Я. Дубур, Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, *ХГС*, 377 (1981). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **17**, 279 (1981).]
30. А. А. Краузе, Э. Э. Лиепиныш, Ю. Э. Пелчер, З. А. Калме, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 75 (1987). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **23**, 61 (1987).]
31. H. Viola, R. Mayer, E. Jaehne, DD Pat. Appl. 144917.
32. W. Schaper, *Synthesis*, 861 (1985).
33. Ю. А. Шаранин, А. М. Шестопапов, В. К. Промоненков, *Журн. орган. химии*, **20**, 2002 (1984). [*J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 1828 (1984).]
34. G. E. H. Elgemeie, H. A. Ali, M. M. Eid, *J. Chem. Res., Miniprint*, 1517 (1993).

<sup>1</sup>Лаборатория "Химэкс",  
 Восточноукраинский национальный  
 университет им. Владимира Даля,  
 кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина  
 e-mail: victor\_dotsenko@bigmir.net

Поступило 15.08.2012