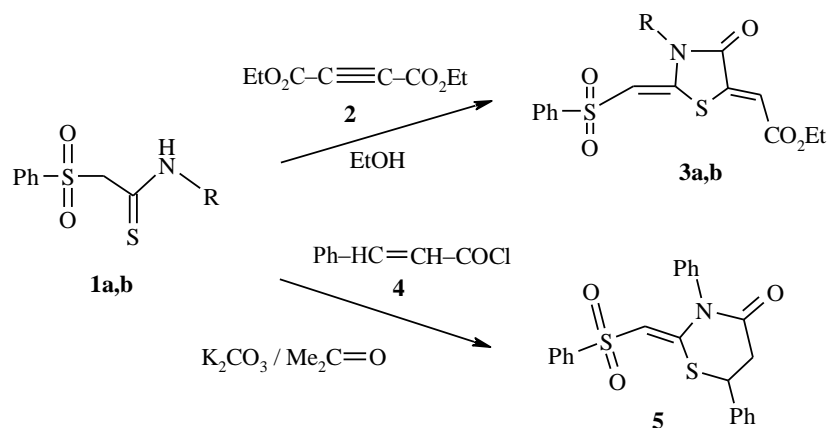


**ЦИКЛОАЦИЛИРОВАНИЕ  
ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ-N-R-ТИОАЦЕТАМИДОВ СОЕДИНЕНИЯМИ,  
СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВИРОВАННУЮ КРАТНУЮ СВЯЗЬ**

**Ключевые слова:** ацетилендикарбоновый эфир, 3,6-дифенил-2-фенилсульфонилметил-иден-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-4-он, 3-фенил-2-пропеноилхлорид, фенилсульфонил-N-R-тиоацетамиды, этил-4-оксо-2-фенилсульфонилметилиден-3-R-1,3-тиазолидин-5-метилен-карбоксилаты.

Продолжая исследования реакций тиоамидов с соединениями, содержащими активированную кратную связь [1], мы установили, что фенил-сульфонил-N-R-тиоацетамиды **1a,b** реагируют с ацетилендикарбоновым эфиром, образуя один из двух возможных ([3+2] и [3+3]) продуктов циклоконденсации [2] – этил-4-оксо-2-фенилсульфонилметилиден-3-R-1,3-тиазолидин-5-метиленкарбоксилаты **3a,b**. При взаимодействии тио-ацетамида **1b** с 3-фенил-2-пропеноилхлоридом (**4**) образуются не три возможных продукта (как в случае циклоацилирования N-арил-3-оксо-бутан-тиоамидов [1]), а один – 3,6-дифенил-2-фенилсульфонилметилиден-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-4-он (**5**).



**1a, 3a** R = H; **1b, 3b** R = Ph

Эти результаты объясняются, по всей видимости, невысокой кислотностью метиленовой группы и пространственными затруднениями, создаваемыми сульфонильной группой фенилсульфонил-N-R-тиоацетамидов [3], что делает невозможным, в отличие от N-арил-3-оксобутан-тиоамидов, ацилирование их по метиленовой группе.

Структура синтезированных соединений доказана с помощью ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектров, а состав – с помощью данных элементного анализа. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C тиазолидина **3a** также свидетельствует об образовании тиазольного цикла, так как сигнал углерода O=C(4) (164.7 м. д.) в спектре ЯМР <sup>13</sup>C, зарегистрированном без подавления спин-спинового взаимодействия, проявляется как дублет (*J* = 5.4 Гц) вследствие спин-спинового взаимодействия с протоном фрагмента CH=C(5).

**Этил-4-оксо-2-фенилсульфонилметилиден-1,3-тиазолидин-5-метиленкарбоксилат (3a).** Раствор 2.15 г (0.01 моль) фенилсульфонилтиоацетамида (**1a**) и 1.87 г (0.011 моль) ацетилендикарбонового эфира (**2**) в 15 мл этанола кипятят 1 ч, охлаждают и отфильтровывают осадок. Выход 2.44 г (72%). Т. пл. 192–193 °С (из этанола). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3250, 3100, 1730 (C=O), 1700 (C=O), 1610, 1460, 1380, 1320, 1280, 1150. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСO-d<sub>6</sub>, 300 МГц, TMS), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.30 (3H, т, *J* = 6.9, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 4.26 (2H, кв, *J* = 6.9, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 6.17 (1H, с, CH=C(2)); 6.61 (1H, с, CH=C(5)); 7.62 (3H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.87 (2H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 12.45 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСO-d<sub>6</sub>, 75 МГц), δ, м. д.: 14.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 61.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 102.2 (CH=C(2)); 114.9 (CH=C(5)); 126.3 (C<sub>Ar</sub>); 129.6 (C<sub>Ar</sub>); 133.5 (C<sub>Ar</sub>); 142.1 (C<sub>Ar</sub>); 147.1 (C-5); 150.5 (C-2); 164.7 (O=C(4)); 165.5 (O=C). Найдено, %: С 49.79; Н 4.10; N 3.93. С<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 49.55; Н 3.86; N 4.13.

**Этил-4-оксо-2-фенилсульфонилметилиден-3-фенил-1,3-тиазолидин-5-метиленкарбоксилат (3b)** получают

аналогично соединению **3a**. Выход 68%. Т. пл. 183–185 °С (из этанола). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3100, 1720 (C=O), 1700 (C=O), 1580, 1500, 1460, 1380,

1320, 1260, 1160. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300 МГц, ТМС)  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.32 (3H, т,  $J = 6.8$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.30 (2H, кв,  $J = 6.8$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.63 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(2)$ ); 6.75 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(5)$ ); 7.36 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.43–7.69 (6H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.85 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: С 58.04; Н 3.86; N 3.66.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 57.82; Н 4.12; N 3.37.

**3,6-Дифенил-2-фенилсульфонилметилен-5,6-дигидро-4H-1,3-тиазин-4-он (5)**. К раствору 2.91 г (0.01 моль) фенилсульфонил-N-фенилтиоацетамида **1b** в 10 мл безводного ацетона, содержащего 2.07 г (0.015 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при перемешивании при 25 °С добавляют раствор 1.67 г (0.01 моль) соединения **4** в 5 мл ацетона. Перемешивают 1 ч при 40 °С, охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают водой (3  $\times$  5 мл). Выход 2.02 г (48%). Т. пл. 272–273 °С (из AcOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3000, 1690 (C=O), 1520, 1490, 1450, 1340, 1300, 1250, 1130. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300 МГц, ТМС),  $\delta$ , м. д.: 3.24 (1H, м, H-5); 3.59 (1H, м, H-5); 4.98 (1H, м, H-6); 5.04 (1H, с,  $\text{CH}=\text{}$ ); 7.14 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.38 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.57 (6H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.77 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: С 65.77; Н 4.30; N 3.03.  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 65.54; Н 4.54; N 3.32.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Н. Брицун, А. Н. Борисевич, Л. С. Самойленко, М. О. Лозинский, *ЖОрХ*, **41**, 292 (2005).
2. R. M. Acheson, J. D. Wallis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **2**, 415 (1981).
3. В. М. Неплюев, В. П. Кухарь, Р. Г. Дубенко, П. С. Пелькис, *ЖОрХ*, **8**, 2174 (1972).

**В. Н. Брицун, А. Н. Есипенко, М. О. Лозинский**

*Институт органической химии НАН  
Украины, Киев 02094  
e-mail: [esipenko@iflab.kiev.ua](mailto:esipenko@iflab.kiev.ua)*

*Поступило в редакцию 22.06.2005*

ХГС. – 2005. – № 11. – С. 1702

---