

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.

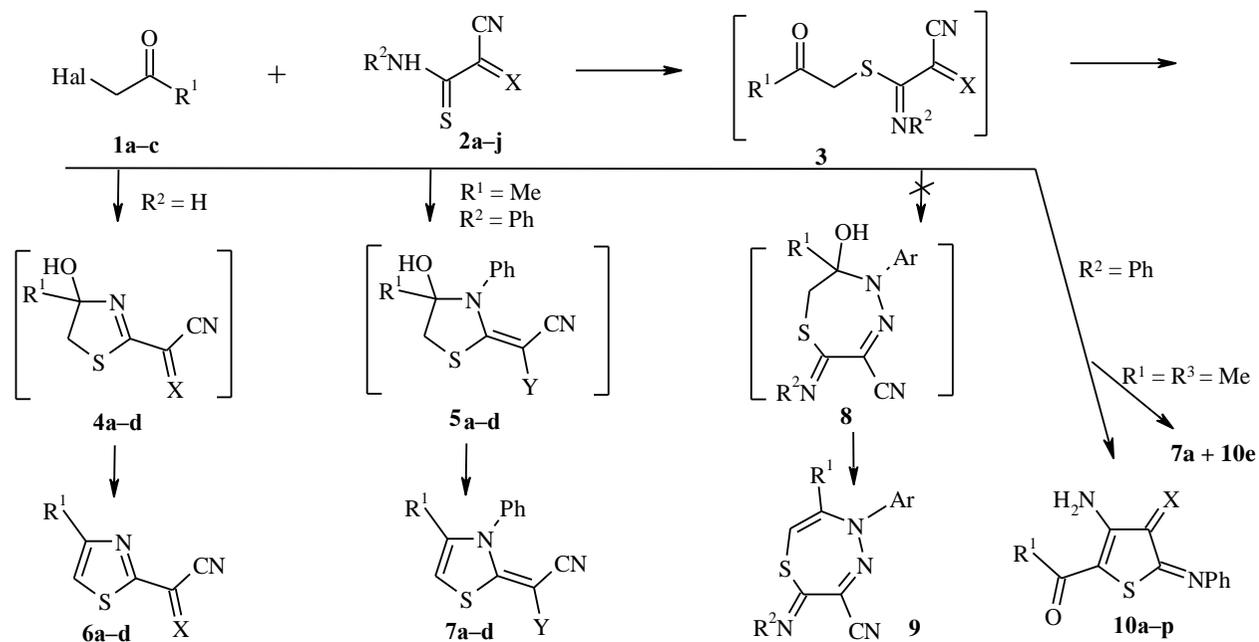
Ключевые слова: (арилгидразон)тиоацетамиды, галогенкетоны, тиазолы, тиоамидная группа, тиоимидаты, тиофены, циклоконденсация.

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 α -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).

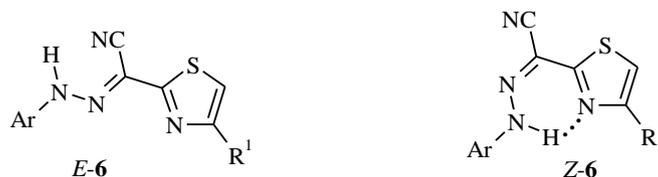
Показано, что реакции галогенкетонов **1** с тиоамидами **2a,b**, имеющими незамещенную амидную группу ($R^2 = H$), независимо от типа кетона и природы арилгидразонной группы приводят к образованию 4- R^1 -2-(арилгидразон)цианометилтиазолов **6a–d**. При этом с помощью ТСХ в реакционной массе во всех 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.



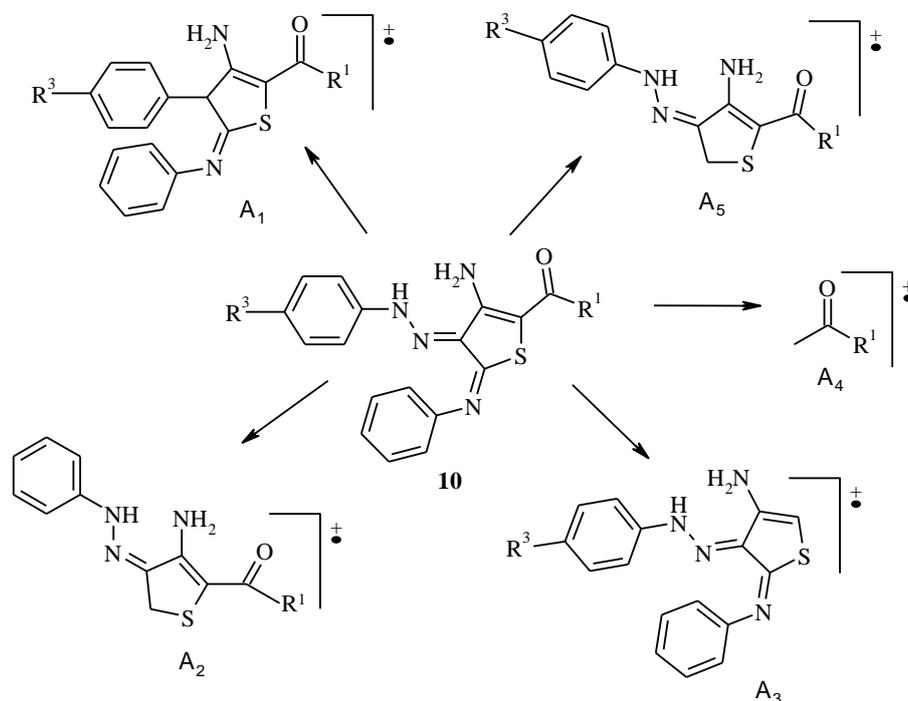
1 a Hal = Cl, **b,c** Hal = Br, **a** $R^1 = Me$; **b** $R^1 = C_6H_4Me-p$, **c** $R^1 = C_6H_4NO_2-p$, **2, 4, 6, 10** X = N-NHC₆H₄R³-p; **2 a, b** $R^2 = H$, **c-j** $R^2 = Ph$, **a, c** $R^3 = NO_2$, **b, h** $R^3 = OMe$; **d** $R^3 = COOC_2H_5$, **e** $R^3 = Cl$, **f** $R^3 = H$, **g** $R^3 = Me$, **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 = NC₆H₄R³-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 = C₆H₄R³-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 ^1H соединений **6a-d** (табл. 1) наряду с сигналами протонов бензольного цикла (H_{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 ^1H тиазолов **6a–d**

Соединение	Химические сдвиги (DMSO-d ₆), δ , м. д. (KCCB, J, Гц)					
	NH (1H, два уш. с)	5-H (1H, два с)	4-C ₆ H ₄ Me- <i>p</i> , (3H, два с)	4-Me (3H, два с)	R ³ (3H, два с, OMe)	H _{Ar}
6a	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)
6b*	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)
6c	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)
6d	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}C (CDCl₃), δ , м. д.: 17.04 (CH₃), 55.56 (OCH₃), 106.4 (C–CN), 113.9 (CH_{тиаз}), 114.8, 116.5, 156.9 (C_{Ar}), 117.0 (CN), 153.5 (CCH₃), 160.0 (C_{тиаз}).

Спектральные характеристики тиазолидинов 7 и 3-аминотиофенов 10

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}			Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (KCCB, J , Гц)					
	NH	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	NH (1H, уш. с)	NH_2 (2H, уш. с)	4-Me или 2-COMe (3H, с)	5-H (1H, с)	R^3	H_{Ar}
7b	–	2190	–	–	–	1.93	7.03	3.78 (3H, с, OMe)	6.95 и 7.42 (4H, AA'BB', $J = 8.9$, H_{Ar}); 7.58–7.64 (5H, м, H_{Ph})
7c	–	2190	–	–	–	1.92	6.81	1.36 (3H, т, $J = 6.71$, OCH_2CH_3); 4.02 (2H, к, $J = 6.71$, OCH_2CH_3)	6.84–6.87 (2H, м, H_{Ar}); 7.30–7.53 (4H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$); 7.53–7.70 (3H, м, H_{Ph})
7d	–	2200	–	–	–	1.91	6.85	9.39 (1H, уш. с, OH)	6.73 и 7.31 (4H, AA'BB', $J = 8.45$, H_{Ar}), 7.47–7.49 (2H, м, H_{Ph}), 7.58–7.60 (3H, м, H_{Ph})
7a + 10e	–	–	–	13.15	7.6	2.10 и 1.93	– 6.85	2.32 и 2.37 (6H, два с, 2CH_3)	7.11–7.14 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$); 7.21–7.24 (3H, м, H_{Ph}); 7.35–7.49 (8H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$); 7.53–7.70 (4H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$)
10a	3480, 3330	–	1640	13.93	7.82	2.12	–	–	7.28–7.34 (1H, м, H_{Ph}); 7.38–7.41 (2H, м, H_{Ph}); 7.49–7.55 (2H, м, H_{Ph}); 7.97 и 8.26 (4H, AA'BB', $J = 9.16$, H_{Ar})
10b	3430, 3300	–	1710 1610	13.75	7.87	2.11	–	1.34 (3H, с, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 4.32 (2H, с, $J = 7.1$, CH_2CH_3)	7.26–7.32 (1H, м, H_{Ph}); 7.38–7.42 (2H, м, H_{Ph}); 7.48–7.54 (2H, м, H_{Ph}); 7.87 и 8.26 (4H, AA'BB', $J = 8.85$, H_{Ar})
10c	3390, 3280	–	1630	12.81	7.87	2.12	–	–	7.25–7.30 (1H, м, H_{Ph}); 7.45–7.61 (6H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}+\text{H}_{\text{Ar}}$); 7.88–7.95 (2H, м, H_{Ar})
10d	3390, 3260	–	1620	13.42	7.73	2.10	–	–*	7.28–7.34 (2H, м, H_{Ph}); 7.34–7.51 (2H, м, H_{Ph}); 7.76–7.79 (2H, м, H_{Ph})

* См. H_{Ar} .

Масс-спектры 3-аминотиофенов 10а–р

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

* Для соединения **10l** зарегистрирован ион [M]⁺ + 1.

Спектральные характеристики 3-аминотиофенов 10f–p

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}			Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (КССВ, J , Гц)				
	NH	CH	C=O	NH (1H, уш. с)	NH ₂ (2H, уш. с)	R ³	C ₆ H ₄ Me (3H, с) (R ¹)	H _{Ar}
10f	3450 3320	2980 2930	1600	13.67	8.34	–	2.34	7.26 и 7.50 (4H, AA'BB', $J = 8.5$, H _{Ar}); 7.28 (1H, д, $J = 8.2$, H _{Ph}); 7.37 (2H, д, $J = 7.3$, H _{Ph}); 7.49 (2H, д, $J = 8.2$, H _{Ph}); 8.04 и 8.28 (4H, AA'BB', $J = 9.2$, H _{Ar})
10g	3400 3300	2970	1710 1610	13.49	8.31	1.34 (3H, т, $J = 7.02$, CH ₂ CH ₃); 4.32 (2H, к, $J = 7.02$, CH ₂ CH ₃)	2.34	7.25 и 7.49 (4H, AA'BB', $J = 7.9$, H _{Ar}); 7.27 (1H, т, $J = 7.35$, H _{Ph}); 7.37 (2H, д, $J = 7.35$, H _{Ph}); 7.47 (2H, т, $J = 7.35$, H _{Ph}); 7.94 и 8.02 (4H, AA'BB', $J = 8.8$, H _{Ar})
10h	3450 3310	2970 2920	1600	12.50	8.36	–	2.35	7.23 (2H, д, $J = 8.2$, H _{Ar}); 7.21–7.30 (1H, м, H _{Ph}); 7.40–7.55 (8H, м, H _{Ph} +H _{Ar}); 8.00 (2H, д, $J = 8.8$, H _{Ar})
10i	–	–	–	12.11	8.15	–*	2.38	7.04–7.52 (11H, м, H _{Ph} +H _{Ar}); 7.83 (2H, д, $J = 7.7$, H _{Ar})
10j	3460 3330	–	1600	12.89	8.17	2.38 (3H, с, Me)	2.38	7.15–7.26 (5H, м, H _{Ph} +H _{Ar}); 7.32–7.45 (4H, м, H _{Ph} +H _{Ar}); 7.49–7.56 (2H, м, H _{Ph}); 7.75 (2H, д, $J = 8.2$, H _{Ar})
10k	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 _{Ar}); 7.26 и 7.52 (4H, AA'BB', $J = 7.9$, H _{Ar}); 7.18–7.33 (1H, м, H _{Ph}); 7.40–7.49 (4H, м, H _{Ph})
10l	3470	2980 2930	1600	12.45	8.25	1.40 (3H, т, $J = 7.0$, OCH ₂ CH ₃); 4.09 (2H, к, $J = 7.0$, OCH ₂ CH ₃)	2.38	6.98 и 7.88 (4H, AA'BB', $J = 8.8$, H _{Ar}); 7.17 и 7.52 (4H, AA'BB', $J = 7.6$, H _{Ar}); 7.18–7.25 (1H, м, H _{Ph}); 7.30–7.45 (4H, м, H _{Ph})
10m	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 _{Ar}); 7.16 (1H, м, H _{Ph}); 7.23 и 7.53 (4H, AA'BB', $J = 7.9$, H _{Ar}); 7.36–7.41 (4H, м, H _{Ph})
10n	3440 3300	2970	1600	13.79	8.49	–	–	7.25–7.47 (4H, м, H _{Ar}); 7.57–7.74 (1H, м, H _{Ph}); 7.80 и 8.02 (4H, AA'BB', $J = 9.2$, H _{Ar}); 8.24–8.29 (4H, м, H _{Ph})
10o	3450 3320	2970	1600	12.81	8.35	2.40 (3H, с, Me)	–	7.17–7.44 (7H, м, H _{Ph} +H _{Ar}); 7.67–7.84 (4H, м, H _{Ph} +H _{Ar}); 8.27 (2H, д, $J = 8.5$, H _{Ar})
10p	3450 3300	2950	1600	11.92	8.48	1.31 (3H, т, OCH ₂ CH ₃); 4.10 (2H, к, OCH ₂ CH ₃)	–	7.04 (2H, д, $J = 8.5$, H _{Ar}); 7.24 (1H, уш. с, H _{Ph}); 7.43 (4H, уш. с, H _{Ph} +H _{Ar}); 7.85 и 8.28 (4H, AA'BB', $J = 7.9$, H _{Ar}); 8.00 (2H, д, $J = 7.7$, H _{Ph})

* См. H_{Ar}.

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 ^1H 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 NH₂ соответственно. Для ИК спектров соединений **10** характерно наличие интенсивной полосы в области 1610–1640 см⁻¹, относящейся, предположительно, к группе C=O, связанной сильной водородной связью с группой NH₂, а также полос валентных колебаний аминогруппы в области 3280–3480 и отсутствие полосы поглощения в области 2210–2220 см⁻¹ 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 CH₂ и CN в промежуточно образующемся тиоимидате **3**.

При взаимодействии (*n*-толилгидразоно)циано-N-фенилтиоацетамида **2g** с хлорацетоном **1a** образуется смесь двух продуктов: 4-метил-2-(*n*-толилазоцианометил)-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-(арилазоцианометил)-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**.

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

1	2	3	4	5	6	7
10j	33.0	C ₂₅ H ₂₂ N ₄ O ₂ S	<u>12.87</u> 13.15	<u>7.65</u> 7.51	110–112	84
10k	36.0	C ₂₅ H ₂₂ N ₄ O ₂ S	<u>12.46</u> 12.67	<u>7.25</u> 7.24	183–185	86
10l	36.0	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O ₂ S	<u>12.38</u> 12.28	<u>7.28</u> 7.02	160–161	94
10m	35.0	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₂ S	<u>12.36</u> 13.08	<u>7.56</u> 7.48	235–237	79
10n	35.0	C ₂₃ H ₁₆ N ₆ O ₃ S	<u>17.86</u> 17.21	<u>6.70</u> 6.56	>245	83
10o	34.0	C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₃ S	<u>15.40</u> 15.32	<u>7.14</u> 7.00	220–222	78
10p	36.0	C ₂₅ H ₂₁ N ₅ O ₄ 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 = H₂) 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 ¹H – 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, ν , cm^{-1}		Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , 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, τ , p -H	2H, τ , 2 m -H	2H, δ , 2 o -H	
2a	3360, 3240	2210	11.78	9.38 (1H, c), 9.70 (1H, c)	–	–	–	–	7.89 и 8.14 ($J = 9.1$)
2b	3420, 3260	2220	11.43	9.47 (1H, c), 9.18 (1H, c)	3.75 (3H, c, OMe)	–	–	–	6.91 и 7.66 ($J = 9.3$)
2c	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 ($J = 9.5$)
2d	3350, 3230	2210	11.50	11.83 (1H, уш. c)	1.32 (3H, τ , $J = 7.0$, CH_2CH_3); 4.30 (2H, κ , $J = 7.0$, CH_2CH_3)	7.31 (7.9)	7.46 (7.9)	7.66 (7.6)	7.85 и 7.95 ($J = 8.9$)
2e	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 ($J = 8.8$)
2f	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)		
2g	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 ($J = 8.2$)
2h	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 ($J = 9.0$)
2i	3450, 3320	2220	11.07	11.43 (1H, уш. c)	1.36 (3H, τ , $J = 7.0$, CH_2CH_3); 4.01 (2H, κ , $J = 7.0$, CH_2CH_3)	7.24 (7.3)	7.39 (7.3)	7.68 (7.6)	6.85 и 7.66 ($J = 8.9$)
2j	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