

Н. Ю. Горобец, А. В. Борисов, А. В. Силин,
В. М. Никитченко, С. Н. Коваленко^а

3-(4-АРИЛТИАЗОЛИЛ-2)- И 3-(БЕНЗОТИАЗОЛИЛ-2)-2-ИМИНОКУМАРИНЫ В РЕАКЦИЯХ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Изучено взаимодействие 3-(4-арилтиазолил-2)- и 3-(бензотиазолил-2)-2-иминокумаринов с N-нуклеофилами. Установлено, что в результате реакции образуются 2-N-замещенные 3-(4-арилтиазолил-2)- и 3-(бензотиазолил-2)-2-иминокумарины. Показано, что в реакцию вступают такие N-нуклеофилы как ариламины различной основности, гетероциклические амины, производные гидразина и др.

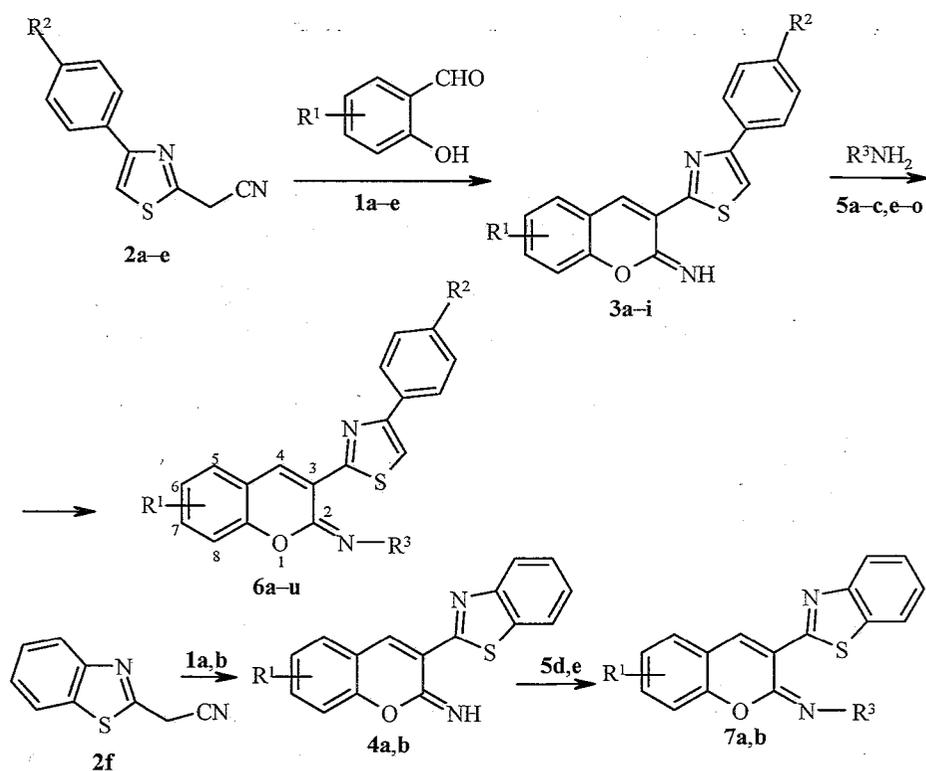
Ключевые слова: 3-(4-арилтиазолил-2)-3-иминокумарины, 3-(бензотиазолил-2)-2-иминокумарины, 2-иминокумарины, нуклеофильное замещение.

Синтез, строение и реакционная способность 2-иминокумаринов активно изучаются в последние десятилетия [1–3]. Многие представители этого класса находят применение в качестве красителей для различных целей [4, 5] и имеют интересную биологическую активность [6]. В то же время, N-замещенные производные 2-иминокумаринов изучены мало [7–9].

Существует несколько подходов к синтезу N-замещенных 2-иминокумарина: взаимодействие 2-тиокумаринов [10], диалкилацеталей кумаринов [11], солей 2-этоксibenзопирилия [8] или 2-иминокумаринов [7] с N-нуклеофилами. Из перечисленных методов синтеза N-замещенных 2-иминокумарина наиболее удобно использовать в качестве исходных соединений 2-иминокумарины. Следует отметить, что некоторые N-замещенные 2-иминокумарин-3-карбоксамиды могут выступать в качестве полупродуктов в синтезах различных 3-гетарилкумаринов [12, 13].

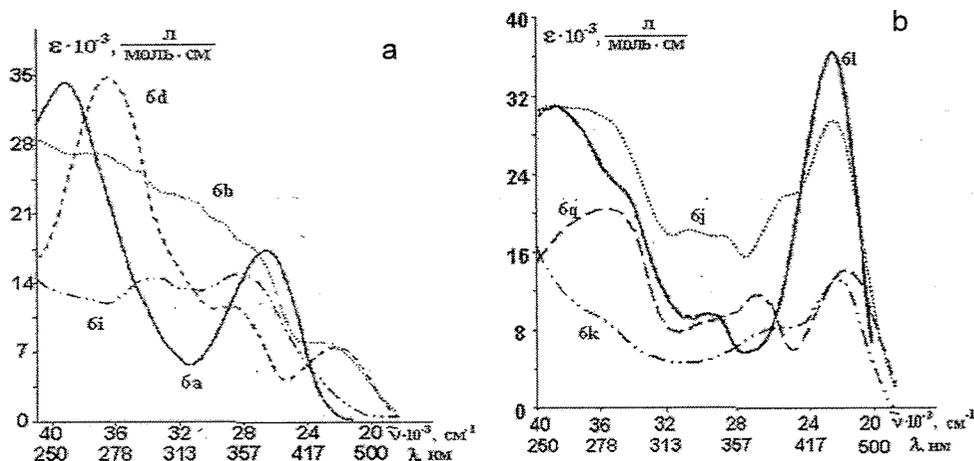
Целью нашей работы было изучение особенностей взаимодействия 3-(4-арилтиазолил-2)- и 3-(бензотиазолил-2)-2-иминокумаринов с N-нуклеофилами различной природы.

Исходные 3-тиазолил-2-иминокумарины **3a-i** и **4a,b** были получены по известной методике [3] конденсацией салициловых альдегидов **1a-e** с соответствующими метиленактивными нитрилами **2a-f** в изопропиловом спирте в присутствии каталитических количеств пиперидина. Полученные соединения вводили в реакции с первичными аминами в этаноле, бутаноле, ДМФА в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 или в $AcOH$. Установлено, что взаимодействие 3-тиазолил-2-иминокумаринов **3a-i** и **4a,b** с 1.5–2-кратным избытком N-нуклеофила **5a-q** в кипящем ДМФА в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 приводит к максимальным выходам конечных соединений. Этим способом был получен ряд N-замещенных 3-[4-(4-R²-фенил)тиазолил-2]-2-иминокумаринов **6a-u**:



1 a R¹ = H, b R¹ = 4-NEt₂, c R¹ = 4-OH, d R¹ = 5-Cl, e R¹ = 5,6-бензо; 2 a R² = H, b R² = Me, c R² = Cl, d R² = Br, e R² = NO₂; 3 a-c R¹ = H, d-f R¹ = 7-NEt₂, g R¹ = 7-OH, h R¹ = 6-Cl, i R¹ = 5,6-бензо, a R² = H, b R² = Me, c R² = NO₂, d R² = Me, e R² = Cl, f, g R² = Br, h R² = Cl, i R² = Me; 4 a R¹ = H, b R¹ = 7-NEt₂; 5 a R³ = Ph, b R³ = *o*-MeC₆H₄, c, e R³ = *p*-MeC₆H₄, d R³ = *o*-MeOC₆H₄, f R³ = *m*-BrC₆H₄, g R³ = *p*-Me₂NC₆H₄, h R³ = *p*-O₂NC₆H₄; i R³ = тиазолил-2, j R³ = α -Py, k R³ = NHPh, l R³ = NHCOPh, m R³ = NHCOCH₂CN, n R³ = NHCOCH₂Py⁺Cl⁻, o R³ = NHCSNH₂, p R³ = NHCONH₂, q R³ = OH; 6 a-i R¹ = H, j-r R¹ = -NEt₂, s R¹ = 7-OH, t R¹ = 6-Cl, u R¹ = 5,6-бензо; a-e R² = H, f-h R² = Me, i R² = NO₂, j, k R² = Me, l-n R² = Cl, o-s R² = Br, t R² = Cl, u R² = Me; a, l, t R³ = Ph, b, j R³ = *p*-Me₂NC₆H₄, c R³ = *m*-BrC₆H₄, d, q R³ = NHPh, e R³ = NHCOCH₂Py⁺Cl⁻, f R³ = NHCOPh, g R³ = NHCOCH₂CN, h R³ = NHCSNH₂, i R³ = *p*-MeOC₆H₄, k R³ = *p*-O₂NC₆H₄, m R³ = тиазолил-2, n R³ = NHCONH₂, o R³ = *o*-MeC₆H₄, p R³ = α -Py, r, u R³ = OH, s R³ = *p*-MeC₆H₄; 7 a R¹ = H, b R¹ = 7-NEt₂, a R³ = *p*-MeOC₆H₄; b R³ = *o*-MeOC₆H₄

В реакцию легко вступают ароматические амины различной основности (от *n*-диметиламиноанилина до *n*-нитроанилина) и гетероциклические амины (α -аминопиридин и 2-аминотиазол). В случае пространственно затрудненного *o*-броманилина продукт реакции выделить не удалось. Наличие других *o*-заместителей в нуклеофиле приводит лишь к небольшому снижению выхода конечных соединений (табл. 1). Продукты конденсации с такими нуклеофилами как фенилгидразин, гидразиды бензойной и циануксусной кислот, реактив Жирара "Р" (1-(карбазоилметил)пиридилийхлорид), тиосемикарбазид, семикарбазид, гидросиламин были получены в аналогичных условиях. Для синтеза *N*-замещенных 3-бензотиазолил-2-иминокумаринов 7a,b более пригодным оказалось использование кислого катализа в кипящем бутаноле.



ЭСП растворов соединений **6a,b,d,i** (a) и **6j,k,l,q** (b)

Синтезированные 3-тиазолил-2-иминокумарины **6a–u** и **7a,b** представляют собой мелкокристаллические вещества от светло-желтого до темно-красного цвета. Растворимость полученных соединений в обычных органических растворителях (EtOH, CH₃CN, ДМФА) существенно меняется в зависимости от природы заместителей.

В электронных спектрах поглощения растворов полученных соединений в области 220–550 нм наблюдаются два и более максимума поглощения (табл. 1). В случае незамещенных в кумариновой части (R¹ = H) 2-иминокумаринов, не содержащих сильно донорных или сильно акцепторных заместителей, ЭСП имеют вид, характерный для 3-гетарилкумаринов и 3-гетарил-2-иминокумаринов, незамещенных по иминогруппе, например, соединение **6a** (R¹ = R² = H, R³ = Ph; рис. a), максимум длинноволновой полосы поглощения в спектре этого соединения имеет практически ту же величину (376 нм), что и в спектре 3-(4-фенилтиазолил-2)-2-иминокумарина (375 нм) [15].

Эти факты свидетельствуют о малом влиянии заместителя R³ = Ph на поглощение кумаринового хромофора. В то же время, при введении в иминогруппу сильных донорных заместителей (R³ = *p*-Me₂NC₆H₄ или R³ = NPh) соединения **6b** и **6d**, вид спектра поглощения существенно изменяется. Сильный bathochromный сдвиг длинноволновой λ_{max} (δ = 59 для **6b** и 72 нм для **6d**) свидетельствует о сопряжении в новой хромофорной системе, со значительным участием заместителя R³ в иминогруппе (рис. a). Влияние заместителя R² достаточно сильно сказывается только в случае R² = NO₂ (соединение **6i**): гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (23 нм) и существенное изменение общего вида спектра в этом случае демонстрируют возможность влияния заместителя R² на электронное строение хромофорной системы. Введение сильно донорной *N,N*-диэтиламиногруппы в положение 7 кумарина (R¹ = NEt₂) приводит к изменениям ЭСП, характерным для 3-тиазолилкумаринов:

Характеристики соединений ба-ц, 7а,в

Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	Т. пл., °С	ИК спектр, ν , см^{-1}	ЭСП (в этаноле), λ , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, л/моль см)*	Выход, %
6a	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$	7.40 7.36	176–177	1557, 1588; 1646; 3087	255 (34.2); 376 (17.2)	65
6b	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$	9.89 9.92	230–232	1553, 1599; 1642; 2785; 3101	242 (28.7); 268 (27.3); 435 (7.8)	82
6c	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{OS}$	6.06 6.10	172–173	1558, 1585, 1600; 1653; 3048	256 (37.2); 376 (19.1)	59
6d	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$	10.67 10.63	245–246	1509, 1580; 1596; 3098; 3378	274 (34.8); 351 (11.5); 448 (7.3)	87
6e	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}$	11.69 11.80	238–239	1600; 1638; 1691; 3065; 3430	385 (14.5)	83
6f	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	9.63 9.60	250–252	1511, 1594; 1638; 1655; 2925; 3100; 3192	264 (36.8); 382 (16.3)	78
6g	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	14.07 13.99	>300	1602; 1645; 1683; 2911, 2934; 3065, 3100; 3404	386 (16.2)	90
6h	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_2$	14.32 14.27	248–250	1500, 1592; 1635; 2910; 3105; 3150, 3265, 3425	221 (26.0); 270 (34.0); 390 (14.2)	86
6i	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	9.19 9.23	264–266	1503, 1598; 1655; 2830; 2991, 3061	227 (19.1); 298 (14.5); 353 (15.0)	63
6j	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OS}$	10.95 11.01	195–197	1510, 1592, 1610; 1652; 2805, 2910, 2975; 3075, 3117	255 (30.9); 324 (18.3); 451 (29.2)	72
6k	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	11.08 10.97	250–251	1502, 1559, 1584; 1634; 2872, 2962; 3079	229 (30.7); 461 (13.5)	25
6l	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{OS}$	8.62 8.65	248–249	1511, 1585, 1606; 1658; 2923, 2976; 3080	256 (30.9); 337 (9.5); 448 (36.2)	90
6m	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{OS}_2$	11.39 11.36	234–235	1511, 1579; 1640; 2920, 2965; 3072, 3108	230 (23.5); 287 (19.9); 357 (21.6); 474 (34.1)	63

6n	C ₂₃ H ₂₂ ClN ₅ O ₂ S	<u>14.93</u> 14.97	265–266	1583, 1603; 1640; 1708; 2924, 2970; 3108; 3392, 3462	260 (32.6); 324 (6.6); 451 (31.5)	81
6o	C ₂₉ H ₂₆ BrN ₃ OS	<u>7.83</u> 7.72	192–193	1512, 1590, 1611; 1666; 2926, 2965	265 (27.3); 336 (5.4); 441 (36.8)	64
6p	C ₂₇ H ₂₃ BrN ₄ OS	<u>10.45</u> 10.54	227–228	1582, 1613; 1658; 2924, 2965; 3091	268 (29.2); 338 (8.7); 446 (40.0)	66
6q	C ₂₈ H ₂₅ BrN ₄ OS	<u>10.25</u> 10.27	243–244	1506, 1588, 1602; 1630; 2920, 2965; 3092; 3365	270 (31.4); 389 (11.1); 452 (26.1)	95
6r	C ₂₂ H ₂₀ BrN ₃ O ₂ S	<u>8.87</u> 8.93	268–269	1508, 1587, 1603; 1641; 2923, 2968; 3112; 3302	251 (31.8); 313 (7.7); 433 (34.0)	50
6s	C ₂₅ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S	<u>5.78</u> 5.72	245–247	1568, 1598; 1650; 2905; 3095; 3292	269 (37.2); 394 (20.1)	70
6t	C ₂₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ OS	<u>6.21</u> 6.23	230–232	1562, 1591; 1643; 3090	385 (16.4)	68
6u	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	<u>7.25</u> 7.29	238–239	1512, 1565, 1582; 1685; 2911; 3059, 3102; 3426	252 (93.6); 411 (30.3)	72
7a	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	<u>7.21</u> 7.29	180–181	1563, 1590; 1651; 2834; 3046	266 (19.1); 291 (22.1); 325 (18.7); 398 (10.7)	81
7b	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	<u>9.19</u> 9.22	244–246	1515, 1582, 1610; 1668; 2821, 2921, 2966; 3055	295 (14.7); 453 (42.8)	59

* ЭСП соединений **6с, f, l, q, s** и **7а** сняты в растворах MeCN, соединений **6е, g, t** – в растворах ДМФА.

Спектры ЯМР ^1H соединений 6а-и, 7а,б

Со- еди- нение	Химические сдвиги δ , м. д.						
	4-Н кума- рина	5-Н тиа- зола	СН кумарина	СН аром. в положении 4 триазола	СН аром. в R ³	СН алифат.	NH, OH
6а	8.68	7.88	7.18 (1H, д, 8-H); 7.38–7.46 (2H, м, 6-, 7-H); 7.68 (1H, д, 5-H)	7.23 (1H, т, 4-H); 7.26–7.38 (4H, м, 2-, 3-, 5-, 6-H)	7.10 (1H, т, 4-H); 7.26–7.38 (4H, м, 2-, 3-, 5-, 6-H)	–	–
6б	8.63	8.23	7.23–7.61 (1H, д, 8-H); 7.23–7.61 (2H, м, 6-, 7-H); 7.81 (1H, д, 5-H)	7.23–7.61 (5H, м, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H)	6.80 (2H, д, 3-, 5-H); 8.11 (2H, д, 2-, 6-H)	2.94 (6H, с, CH ₃ Ar)	–
6с	8.80	8.10	6.55 (1H, д, 8-H); 7.15–7.58 (2H, м, 6-, 7-H); 7.80 (1H, д, 5-H)	7.15–7.58 (5H, м, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H)	8.08 (1H, с, 2-H); 7.15–7.58 (3H, м, 4-, 5-, 6-H);	–	–
6д	8.23	8.18	7.25 (1H, д, 8-H); 7.40–7.50 (2H, м, 6-, 7-H); 7.62 (1H, д, 5-H)	7.19 (1H, т, 4-H); 7.29–7.38 (4H, м, 2-, 3-, 5-, 6-H)	6.75 (1H, т, 4-H); 7.29–7.38 (4H, м, 2-, 6-, 5-, 3-H)	–	9.60 (1H, с, NH)
6е	8.63	8.24	7.20–7.45 (1H, м, 8-H); 7.48–7.70 (2H, м, 6-, 7-H); 7.8 (1H, д, 5-H)	7.20–7.45 (2H, м, 3-, 5-H); 8.02 (2H, д, 2-, 6-H); 7.62 (1H, с, 4-H)	8.25 (2H, м, 3-, 5-H); 8.45 (1H, т, 4-H); 9.22 (2H, д, 2-, 6-H)	6.20 (2H, с, CH ₂)	11.90 (1H, с, NH)
6ф	8.48	8.08	7.20–7.32 (1H, м, 8-H); 7.38–7.60 (2H, м, 6-, 7-H); 7.69 (1H, д, 5-H)	7.20–7.32 (2H, м, 3-, 5-H); 7.85–7.98 (2H, м, 2-, 6-H)	7.38–7.60 (3H, м, 4-, 3-, 5-H); 7.85–7.98 (2H, м, 2-, 6-H)	2.35 (3H, с, CH ₃)	11.08 (1H, с, NH)
6г	8.49	8.23	7.33–7.61 (3H, м, 6-, 7-, 8-H); 7.77 (1H, д, 5-H)	7.32 (2H, д, 3-, 5-H); 7.98 (2H, д, 2-, 6-H)	–	2.38 (3H, с, CH ₃); 4.30 (2H, с, CH ₂)	11.35 (1H, с, NH)
6h	8.46	8.09	7.27 (1H, д, 8-H); 7.45–7.56 (2H, м, 6-, 7-H); 7.71 (1H, д, 5-H)	7.24 (2H, д, 3-, 5-H); 7.94 (2H, д, 2-, 6-H)	–	2.40 (3H, с, CH ₃ Ar)	7.05 (1H, с, NH); 8.48 (1H, с, NH); 10.30 (1H, с, NH, размытый)
6и	8.68	8.44	7.21–7.32 (2H, м, 6-, 8-H); 7.48 (1H, т, 7-H); 7.77 (1H, д, 5-H)	8.24 (2H, д, 2-, 6-H); 8.33 (2H, д, 3-, 5-H)	6.96 (2H, д, 3-, 5-H); 7.44 (2H, д, 2-, 6-H)	3.80 (3H, с, CH ₃ Ar);	–
6j	8.43	7.62	6.34 (1H, с, 8-H); 6.53 (1H, д, 6-H); 7.36 (1H, д, 5-H)	7.53 (2H, д, 3-, 5-H); 7.90 (2H, д, 2-, 6-H)	6.72 (2H, д, 3-, 5-H); 7.43 (2H, д, 2-, 6-H)	1.21 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 2.41 (3H, с, CH ₃ Ar); 3.00 (6H, с, 2CH ₃ Ar); 3.48 (4H, к, CH ₂ CH ₃)	–

6k	8.70	7.87	6.34 (1H, c, 8-H); 6.67 (1H, д, 6-H); 7.55 (1H, д, 5-H)	7.23 (2H, д, 3-, 5-H); 7.94 (2H, д, 2-, 6-H)	7.45 (2H, д, 2-, 6-H); 8.25 (2H, д, 3-, 5-H)	1.15 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 2.35 (3H, c, CH ₃ Ar); 3.40 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	—
6l	8.61	8.03	6.32 (1H, c, 8-H); 6.64 (1H, д, 6-H); 7.58 (1H, д, 5-H)	7.49 (2H, д, 3-, 5-H); 8.13 (2H, д, 2-, 6-H)	7.12 (1H, т, 4-H); 7.35 (2H, д, 2-, 6-H); 7.40 (2H, т, 3-, 5-H);	1.19 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 3.45 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	—
6m	8.78	8.06	6.67 (1H, c, 8-H); 6.84 (1H, д, 6-H); 7.73 (1H, д, 5-H)	7.48 (2H, д, 3-, 5-H); 7.67 (2H, д, 2-, 6-H)	7.40 (1H, д, 4-H); 8.14 (1H, д, 5-H)	1.22 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 3.53 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	—
6n	8.31	8.18	6.61 (1H, д, 6-H); 6.78 (1H, c, 8-H); 7.47 (1H, д, 5-H)	7.52 (2H, д, 3-, 5-H); 8.16 (2H, д, 2-, 6-H)	—	1.21 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 3.45 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	6.22 (2H, c, NH ₂); 9.44 (1H, c, NH)
6o	8.59	7.97	6.18 (1H, c, 8-H); 6.60 (1H, д, 6-H); 7.49 (1H, д, 5-H)	7.59 (2H, д, 3-, 5-H); 8.03 (2H, д, 2-, 6-H)	6.95–7.28 (4H, м, 3-, 4-, 5-, 6-H)	1.19 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 2.28 (3H, c, CH ₃ Ar); 3.41 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	—
6p	8.72	8.41	6.22 (1H, c, 8-H); 6.64 (1H, д, 6-H); 7.49 (1H, д, 5-H)	7.58 (2H, д, 3-, 5-H); 7.98 (2H, д, 2-, 6-H)	7.15 (2H, м, 4-, 6-H); 7.72 (1H, т, 5-H); 7.81 (1H, c, 3-H)	1.22 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 3.46 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	—
6q	8.13	8.10	6.57 (1H, д, 6-H); 6.68 (1H, c, 8-H); 7.42 (1H, д, 5-H)	7.65 (2H, д, 3-, 5-H); 8.02 (2H, д, 2-, 6-H)	6.76 (1H, т, 4-H); 7.15–7.38 (4H, м, 2-, 6-, 5-, 3-H)	1.20 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 4.45 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	9.21 (1H, c, NH)
6r	8.17	8.12	6.44 (1H, c, 8-H); 6.55 (1H, д, 6-H); 7.42 (1H, д, 5-H)	7.64 (2H, д, 3-, 5-H); 8.01 (2H, д, 2-, 6-H)	—	1.13 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 3.41 (4H, κ, CH ₂ CH ₃)	10.48 (1H, c, OH)
6s	8.65	8.05	6.55 (1H, c, 8-H); 6.71 (1H, д, 6-H); 7.52 (1H, д, 5-H)	7.58 (2H, д, 3-, 5-H); 8.02 (2H, д, 2-, 6-H)	7.15 (2H, д, 3-, 5-H); 7.25 (2H, д, 2-, 6-H)	2.43 (3H, c, CH ₃ Ar)	10.4 (1H, c, OH)
6t	8.72	8.17	7.21 (1H, д, 8-H); 7.47 (1H, л, 7-H); 7.84 (1H, д, 5-H)	7.45 (2H, л, 3-, 5-H); 8.10 (2H, д, 2-, 6-H)	7.15 (1H, т, 4-H); 7.31–7.41 (4H, м, 2-, 6-, 3-, 5-H)	—	—
6u	8.91	8.09	7.47 (1H, д, 10-H); 7.64 (1H, д, 5-H); 7.74 (1H, т, 7-H); 7.87–8.15 (2H, м, 6-, 8-H); 8.45 (1H, д, 9-H)	7.30 (2H, л, 3-, 5-H); 7.87–8.15 (2H, м, 6-, 8-H)	—	—	10.63 (1H, c, OH)
7a	8.77	—	7.23–7.31 (1H, м, 8-H); 7.46–7.57 (2H, м, 6-, 7-H); 7.82 (1H, д, 5-H)	7.23–7.31 (1H, м, 5-H); 7.44 (1H, т, 6-H); 8.02 (1H, д, 7-H); 8.09 (1H, д, 4-H)	6.97 (2H, д, 3-, 5-H); 7.46–7.57 (2H, м, 2-, 6-H)	3.77 (3H, c, CH ₃ Ar)	—
7b	8.64	—	6.15 (1H, c, 8-H); 6.52 (1H, д, 6-H); 7.35–7.45 (1H, м, 5-H)	7.27 (1H, т, 5-H); 7.35–7.45 (1H, м, 6-H); 7.84–7.92 (2H, м, 7-, 4-H)	6.86–6.98 (2H, м, 5-, 4-H); 7.00–7.08 (2H, м, 2-, 6-H)	1.19 (6H, т, CH ₃ CH ₂); 3.40 (4H, κ, CH ₂ CH ₃); 3.82 (3H, c, CH ₃ Ar)	—

наблюдается рост интенсивности и значительный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (72 нм, рис. *b*, соединение **6l**) по сравнению с незамещенными кумаринами. Варьирование электронной природы заместителя R^3 значительно влияет на вид спектра ($R^3 = p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ **6j**, $R^3 = \text{NHPh}$ **6q** и $R^3 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ **6k**, рис. *b*), в то время как положение максимума длинноволновой полосы изменяется не столь сильно.

В ИК спектрах всех синтезированных соединений проявляется сильная полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ иминолактонной группы кумаринового цикла в области $1596\text{--}1685\text{ см}^{-1}$. В области $1502\text{--}1613\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы связей $\text{C}=\text{C}$ ароматических и гетероароматических колец. Для соединений **6e–g, n** полосы в области $1555\text{--}1708\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ гидразидной группы. Слабые полосы колебаний алкильных связей C–H , заместителей R^2 и R^3 наблюдаются в области $2785\text{--}2910\text{ см}^{-1}$. Для 7-*N,N*-диэтиламинопроизводных в области $2962\text{--}2675\text{ см}^{-1}$ проявляются характерные для диэтиламиногруппы полосы средней силы. В области $3046\text{--}3117\text{ см}^{-1}$ выявляются слабые полосы колебаний ароматических и гетероароматических связей C–H . Полосы колебаний групп OH и NH проявляются в области $3150\text{--}3462\text{ см}^{-1}$. Достаточно низкие частоты колебаний некоторых групп NH в соединениях **6f** (3192 см^{-1}) и **6h** (3150 см^{-1}) могут свидетельствовать об образовании прочных водородных связей в этих соединениях в твердом состоянии (табл. 1).

В спектрах ЯМР ^1H (табл. 2) соединений **6g, e** частично проявляются сигналы минорной изомерной формы, которая, по-видимому, является следствием *E, Z*-изомерии связи $\text{C}=\text{N}$. В то время как во всех спектрах *N,N*-диэтиламинопроизводных синглет протона 8-*H* кумарина находится в более сильном поле, чем дублет протона 6-*H*, в соединениях **6q** ($R^3 = \text{NHPh}$) и **6n** ($R^3 = \text{NHCONH}_2$) наблюдается обратная последовательность. Это, вероятно, связано с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи $\text{N–H}\cdots\text{O}$ в этих соединениях.

В результате проведенной работы выяснено, что 2-имино-3-тиазолил-кумарины взаимодействуют в условиях кислого катализа с *N*-нуклеофилами различной основности с образованием *N*-замещенных 3-тиазолил-2-иминокумаринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Hitachi U-3210. ИК спектры измерены в таблетках КВг на спектрометре Specord IR-75 в области от 400 до 4000 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker-300 (300 МГц) в $\text{DMSO-}d_6$, внутренний стандарт ТМС. Чистоту всех соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol $200 \times 200\text{ мм}$ в системе этилацетат–толуол, 1:2.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений **6** и **7** приведены в табл. 1 и 2.

N*-Замещенные 3-[4-(4- R^2 -фенил)тиазол-2-ил]-2-иминокумарины **6a–u* (общая методика). Растворяют 3 ммоль 2-иминокумарина в 10 мл ДМФА, добавляют 4.5–6.0 ммоль аминоксоединения, 3–5 капель 10 % раствора H_2SO_4 в метаноле и кипятят 15–20 мин. После охлаждения раствор разбавляют 10-кратным объемом метанола. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из подходящего растворителя (PhMe, MeCN).

N-Замещенные 3-бензотиазол-2-иминокумарины 7a,b (общая методика). Растворяют 3 ммоль 2-иминокумарина в минимальном объеме бутанола при нагревании, добавляют 4.5–6 ммоль замещенного анилина, 2–3 капли 10 % раствора H_2SO_4 в метаноле и кипятят 30 мин–1 ч 30 мин. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из подходящего растворителя (BuOH, MeCN).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. N. O'Callaghan, T. B. H. McMurty, J. E. O'Brien, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 425 (1998).
2. А. А. Карасев, Л. Л. Лукацкая, М. И. Рубцов, Е. К. Жикол, С. Н. Ярмоленко, О. А. Пономарев, *ЖОХ*, **65**, 1547 (1995).
3. Я. В. Белоконь, С. Н. Коваленко, А. В. Силин, В. М. Никитченко, *ХТС*, 1345 (1997).
4. М. М. Asimov, V. M. Nikitchenko, A. I. Novikov, A. N. Rubinov, *Zs. Bor, L. Gaty, Chem. Phys. Lett.*, **149**, 140 (1988).
5. C. Vamvakaris, M. Patsch, W. Mach, US Pat. 4404389; *Chem. Abstr.*, **92**, 41931 (1980).
6. T. R. Burke, B. Lim, V. E. Marquez, Z.-H. Li, J. B. Bolen, I. Stefanova, I. D. Horak, *J. Med. Chem.*, **36**, 425 (1993).
7. В. А. Зубков, С. Н. Коваленко, В. П. Черных, С. М. Ивков, *ХТС*, 760 (1994).
8. М. А. Кирпиченко, С. К. Горожанкин, И. И. Грандберг, *ХТС*, 751 (1988).
9. N. B. Desai, US Pat. 4299959; *Chem. Abstr.*, **88**, 75311 (1978).
10. F. Tiemann, *Ber.*, **19**, 1661 (1886).
11. K. Sato, Y. Nagamori, M. Okazaki, *Nippon Kagaku*, 492 (1976).
12. С. Н. Коваленко, К. М. Сытник, В. М. Никитченко, С. В. Русанова, В. П. Черных, А. О. Порожняк, *ХТС*, 190 (1999).
13. Y. V. Bilokin, M. V. Vasylyev, O. V. Branytska, S. M. Kovalenko, V. P. Chernykh, *Tetrahedron*, **55**, 13757 (1999).
14. А. О. Дорошенко, Е. А. Посохов, Я. В. Белоконь, С. Н. Коваленко, В. В. Иванов, О. А. Пономарев, *ХТС*, 1356 (1997).

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина, Харьков 61077, Украина
e-mail: NIC@univer.Charkov.ua

Поступило в редакцию 24. 07. 2001

^aНациональная фармацевтическая
академия, Харьков 61002, Украина