## Н. П. Бельская<sup>1\*</sup>, К. И. Луговик<sup>1</sup>, А. Д. Ивина<sup>1</sup>, В. А. Бакулев<sup>1</sup>, Дж. Фан<sup>2</sup>

## РЕАКЦИЯ ЕНАМИНОВ И АЗАЕНАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОАМИДНУЮ ГРУППУ, С ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Изучена реакция енаминов и азаенаминов, содержащих тиоамидную группу, с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в разных условиях. Показано, что замена одного атома углерода в структуре исследуемых соединений на атом азота существенно влияет на их реакционную способность. В результате проведённого исследования получены функционализированные тиопираны и тиазолидиноны.

Ключевые слова: азаенамины, диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты, енамины, тиазолидиноны, тиопираны, циклоприсоединение, циклоконденсация.

Реакции соединений, содержащих тиоамидный фрагмент, с активированными ацетиленами и олефинами давно привлекают внимание химиковсинтетиков [1–22]. Особый интерес представляют превращения соединений, в молекуле которых имеется несколько нуклеофильных центров (тиомочевины, тиосемикарбазиды и их производные, тиоацетамиды), сопряжённые кратные связи (тиоакриламиды), а также гетероциклы, содержащие эти функциональные фрагменты. При этом возможно образование различных гетероциклических систем в результате реакций циклоприсоединения [3–5], циклоконденсации [1, 2, 6–22] и присоединения [18, 19, 22]. Гетероциклические соединения, полученные в реакции тиоамидов с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД) (тиазолидиноны, дигидротиазины, тиофены, пирролы, пиридины и тиопираны), находят применение в химии материалов и как биологически активные вещества [15, 23–26].

Целью настоящей работы является изучение реакции енаминов и азаенаминов, содержащих тиоамидную группу, с ДМАД; выявление особенностей этого превращения, в зависимости от условий реакции и структуры участвующих соединений. Кроме тиоамидной группы, в молекулах гидразонов и енаминов содержится дополнительный нуклеофильный центр – аминный атом азота гидразонной или енаминовой группы, а также линейный мостик, связывающий ароматический цикл с тиокарбамоильным фрагментом, который может выполнять роль не только передатчика электронных эффектов между концевыми группами в молекуле, но и самостоятельно участвовать в реакции циклоприсоединения в составе 1-аза-4-тио-1,3-бутадиеновой или 1-тио-1,3-бутадиеновой системы. Таким образом, сравнение реакционной способности соединений, содержащих одинаковые функциональные группы и отличающихся одним атомом в линейной цепочке, позволит оценить влияние не только заместителей, но и гетеродиенового структурного фрагмента на их реакционную способность. Следует отметить, что сравнение енаминов и гидразонов часто используется в литературе, при этом гидразоны формально рассматриваются как азапроизводные енаминов (азаенамины) [27, 28]. Это связано с тем, что структура гидразонов может быть получена изоэлектронной заменой α-атома углерода енаминов на атом азота.

В литературе имеется лишь один пример, в котором представлено взаимодействие 3-(морфолин-4-ил)- и 3-(пиперидил-1-ил)-3-оксо-2-(*n*-толилгидразоно)тиопропионамидов с ДМАД [17]. В результате этой реакции были получены продукты циклоконденсации с участием нуклеофильных центров тиоамидной группы (циклоконденсации) – тиазолидиноны, в то время как аналогичные аминопропентиоамиды в такое превращение ранее не вовлекались совсем.

Все исходные арилгидразонотиоацетамиды **3а–h** были получены по описанной нами ранее методике взаимодействием ароматических солей диазония **1а–d** с 2-цианоэтантиоамидами **2а–с** [29].



Для получения ариламинопропентиоамидов **9а–g** были использованы различные схемы синтеза в зависимости от заместителя R<sup>1</sup> в тиоамидном фрагменте. Введение ариламиногруппы осуществляли замещением диметиламиногруппы цианоакриламидов **5а–с** или цианопропентиоамида **8** при взаимодействии с соответствующими анилинами **6а–d** [30–33]. Ариламинопропентиоамиды **9а–g** получены с выходами 54–94%.



Доказательство строения тиоамидов **9а**-**g** проводили с помощью данных спектров ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н, масс-спектров и данных элементного анализа.

Таблица 1

УФ спектры арилгидразонотиоацетамидов 3а-с и ариламинопропентиоамидов 9а-с в этиловом спирте

8							
Соеди- нение	Х	Ar	$R^1$	$\lambda_{\rm max},$ нм	lg ε		
<b>3</b> a	Ν	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	399 256 228	4.33 3.99 4.15		
3b	Ν	Ph	Me	378 256 231	4.02 3.93 4.06		
3c	Ν	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	378 247 229	4.38 4.03 4.13		
9a	СН	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	360 292 252 227	4.32 4.20 4.22 4.17		
9b	СН	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	354 291 251 224	4.37 4.24 4.22 4.16		
9c	СН	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	382 319 233	4.50 4.09 4.21		

 $Ar \xrightarrow{H} X \xrightarrow{CN} NHR^1$ 

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н тиоамидов 9a-g наблюдаются два (для соединений 9a-c,e) или три (для соединений 9d,f,g) набора сигналов протонсодержащих групп, что является следствием образования двух или трёх изомеров, вызваннного как расположением заместителей относительно связи C=C, так и взаимным расположением двойных связей C=S и C=C. Сигнал протона NH одного из изомеров значительно смещён в слабое поле (на 3 м. д.), что может быть связано с образованием водородной связи. Соответствующие азаенамины **3а–h** существуют преимущественно в форме одного изомера [29].

В УФ спектрах пропентиоамидов **9а-с** и гидразонотиоамидов **3а-с** наблюдаются три или четыре максимума поглощения (табл. 1). Следует отметить небольшой гипсохромный сдвиг (10–20 нм) максимума поглощения енаминотиоамидов **9а-с**, по сравнению с максимумом поглощения в УФ спектрах гидразонотиоамидов **3а-с**.

Исследование реакции арилгидразонотиоамидов 3a-h с ДМАД в метаноле, хлороформе, бензоле, толуоле при комнатной температуре и при нагревании в присутствии триэтиламина и без него показало, что в отсутствие основания реакция не происходит ни в одном из использованных растворителей. Взаимодействие тиоамидов 3a-h с ДМАД в метаноле при добавлении триэтиламина проходит в течение 0.2-1 ч и приводит к образованию новых соединений, для которых на основании спектральных данных, а также данных элементного анализа, была предложена структура тиазолидинонов 10a-h.



**10**, **11 а–с,i–k** R<sup>1</sup> = Me, **d,e,l** R<sup>1</sup> = Bn, **f–h** R<sup>1</sup> = циклогексил; **a,d,f,i,l** Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b,g** Ar = Ph, **c,h,j** Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **e,k** Ar = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **10**, **11 а–h** X = N, **i–l** X = CH; **12 а** R<sup>1</sup> = Me, **b** R<sup>1</sup> = Bn, **c** R<sup>1</sup> = циклогексил

В масс-спектрах соединений **10а**–**h** регистрируется пик молекулярного иона, значение m/z которого свидетельствует о том, что взаимодействие двух реагентов приводит к продуктам конденсации с выделением одной молекулы метанола. В ИК спектрах соединений **10а–h**, наряду с полосами при 2860–2940 и 2210–2220 см<sup>-1</sup>, соответствующими валентным колебаниям связей С–H и C=N, появляется одна или две интенсивные полосы поглощения в области 1700–1720 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний связей С=O метоксикарбонильных групп.

Следует отметить, что при установлении структуры продукта циклизации **10** или **11**, образующегося при взаимодействии ДМАД с тиоамидами, согласно литературным данным [1, 18, 20, 21], определяющим фактором является соотношение значений КССВ в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С для взаимодействия протона =С<u>Н</u>–СО<sub>2</sub>Ме (соединения **10**) или H-5 (соединения **11**) с карбонильными атомами углерода гетероцикла и сложноэфирной группы. Для продуктов с экзоциклической двойной связью (соединения **10**) считается характерным значение <sup>3</sup> $J_{C-4-CH} = 5.2-5.8$  Гц, в то время как <sup>2</sup> $J_{COO-CH} \approx 0-1$  Гц.

В случае образования 1,3-тиазинового цикла (соединения 11) следует ожидать, что константа  ${}^{3}J_{\text{СОО-H-5}}$  будет больше, чем  ${}^{2}J_{\text{C-4-H-5}}$ .

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>С соединений **10** сигнал карбонильного атома углерода С-4 регистрируется в области 163.5–166.1 м. д. Для тиазолидинонов **10а, f** определена КССВ атома С-4 с протоном =С<u>H</u>–CO<sub>2</sub>Me, её значение составляет 5.4–5.8 Гц. Это позволяет обоснованно предположить, что продуктами исследуемой реакции действительно являются тиазолидиноны **10**, а не 1,3-тиазиноны **11**.

Взаимодействие пропентиоамидов 9a-g с ДМАД было изучено в разных условиях. При перемешивании смеси исходных соединений в хлороформе при комнатной температуре в течение 1–3 ч были получены функционализированные тиопираны 12а-с с выходами 62–75%. Соединения 12а, b были получены также при нагревании реакционной смеси в бензоле при 50 °C в течение 3–4 ч, однако в этом случае выходы были ниже (51–56%).

В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н тиопирана **12b** присутствуют два синглета групп  $CO_2CH_3$  при 3.83 и 3.88 м. д., синглет группы  $CH_2$  при 4.45 м. д., сигналы протонов фенильного цикла при 7.27–7.41 м. д., а также однопротонный синглет протона H-4 при 7.84 м. д. В масс-спектрах пик молекулярного иона соответствует молекулярной массе тиопиранов **12а–с**, однако интенсивность его мала (7–8%), так же как и интенсивность фрагментных пиков, содержащих тиопирановый цикл. По-видимому, этот гетероцикл неустойчив в условиях ионизации электронным ударом.

Образование тиопиранов **12а–с** можно объяснить реализацией механизма [4+2]-циклоприсоединения с образованием интермедиата **D**. Последующее отщепление молекулы ариламина приводит к конечному продукту превращения. Следует отметить, что в литературе известны примеры участия связи C=S тиоамидов в реакциях [4+2]-циклоприсоединения [34]. Тиоамидная группа входит в состав 1-тиа-1,3-бутадиенового фрагмента тиоакриламидов [3–5, 35–36], которые взаимодействуют с различными диенофилами в реакции гетеро-Дильса–Альдера. Для этого необходима предварительная стадия ацилирования тиоамидного фрагмента или присутствие в  $\alpha$ -положении к тиоамидной группе электроноакцепторной цианогруппы [3, 4, 36]. Так, 3-арил(гетарил)-2-цианоакрилтиоамиды взаимодействуют с ДМАД и другими диенофилами с образованием 4*H*-тиопиранкарбонитрилов [3, 4]. Изучение реакции пропентиоамидов с ДМАД представляет интерес для уточнения механизма, определения области применения и синтеза новых серосодержащих гетероциклических систем.

Для активации нуклеофильных центров пропентиоамидов в исследуемом превращении мы провели реакцию соединений **9а–d** с ДМАД в хлороформе в присутствии триэтиламина в качестве основания. Образующиеся продукты были выделены и с помощью спектральных методов, а также данных элементного анализа, идентифицированы как тиазолидиноны **10i–l**. В массспектрах соединений **10i–l** регистрируется интенсивный пик ( $I_{\text{отн}}$  51–67%) молекулярного иона с массой, соответствующей продукту конденсации исходных соединений и отщепления молекулы метилового спирта. В ИК спектре имеются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей С=О и С=N в области 1714–1735 и 2203–2208 см<sup>-1</sup> соответственно. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н тиадиазолинонов **10i–l**, в отличие от спектров тиопиранов **12а–с**, присутствует синглетный сигнал протона =С<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me при 6.85–7.02 м. д. и синглетный сигнал протонов одной группы CO<sub>2</sub>Me при 3.84–3.88 м. д.

В молекуле соединений 10а-І имеется несколько двойных связей и возможно образование нескольких пар геометрических изомеров, что подтверждается наблюдаемым в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С этих соединений (кроме соединений **10d**,i) удвоением большинства сигналов. По спектрам ЯМР <sup>1</sup>Н соотношение изомеров можно оценить как 10:1 для соединений 10а-с,е-h,j,k и 4:1 для соединения 101. Существование тиазолидинонов 10 в растворах ДМСО-d<sub>6</sub> в форме двух изомеров (предположительно *E* и *Z*, относительно связи С(6)=С(5)) можно объяснить увеличением их стабильности за счёт образования внутримолекулярных взаимодействий. Следует отметить, что для соединений **10а–I** можно предположить формирование не только водородной связи =C(6)-H···O=C(4), но и реализацию нековалентного взаимодействия между атомом серы тиазолидинового цикла и атомом азота N(10) при перекрывании свободной пары электронов атома азота n(N) и разрыхляющей орбитали атома серы  $\sigma^*(S)$  [17, 37–42]. С учётом имеющихся данных, можно предположить, что доминирующим изомером является Z-изомер. Однако для того, чтобы сделать окончательные выводы о пространственном строении полученных соединений 10а-I, необходимо проведение дополнительных исследований.



Формирование нековалентных взаимодействий, как внутримолекулярных, так и межмолекулярных, существенно влияет на физические, химические и биологические свойства гетероциклических соединений, может быть определяющим фактором для реализации одного из нескольких возможных направлений реакции, а также играет большую роль в химии материалов [37– 42]. Поэтому дальнейшее изучение структуры соединений **10а–1** с помощью экспериментальных (РСА, спектральные данные) и теоретических (квантовохимических) методов представляет особый интерес.

Анализ данных УФ спектров тиазолидинонов **10а–1** показывает, что изменение характера заместителя в ароматическом цикле оказывает противоположное влияние на изменение положения максимума поглощения по сравнению со спектрами исходных гидразонотиоамидов **3а–h** и ариламинопропентиоамидов **9а–d**. Если в исходных соединениях **3а–h** и **9а–d** тиоамидная группа выполняет роль донорного центра, то естественно, что введение электронодонорных заместителей в ароматический цикл способствует гипсохромному сдвигу длинноволнового максимума в УФ спектрах (табл. 1). Введение электронодонорных заместителей в ароматическое кольцо соединений **10а–l**, содержащих сопряжённый с электроноакцепторным заместителем (этоксикарбонильной группой) тиазолидиноновый цикл, приводит к батохромному сдвигу длинноволнового максимума в УФ спектрах этих соединений на 14–36 нм. Для тиазолидинонов **10а–h**, содержащих азаенаминовый фрагмент, это смещение более выражено, чем для енаминов **10i–l**.

Т	а	б	Л	И	ц	а	2
---	---	---	---	---	---	---	---

электропные спектры поглощения тиадиазолинонов тоа-т,п-т в этиловом спирте							
Соединение	Х	Ar	$\mathbb{R}^1$	$\lambda_{\text{мах}},$ нм	lg ε		
10a	Ν	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	431	4.33		
				334	4.14		
				259	3.97		
10b	Ν	Ph	Me	395	4.25		
				322	4.21		
				254	4.14		
10c	Ν	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	398	4.37		
				327	4.22		
				251	4.14		
10d	Ν	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Bn	430	4.39		
				336	4.27		
				259	4.09		
10e	Ν	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Bn	416	4.30		
		2 0 4		329	4.10		
				257	3.91		
10f	Ν	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Циклогексил	431	4.39		
-		0 4	,	336	4.32		
				260	4.09		
10g	Ν	Ph	Циклогексил	415	4.35		
8				330	4.30		
				260	4.12		
10h	Ν	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Циклогексил	407	4.38		
				329	4.28		
				256	6.70		
10i	СН	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	416	4.00		
		0 4		334	4.10		
				221	4.14		
10j	СН	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	396	4.19		
0				303	4.12		
				238	4.19		
10k	СН	$4-O_2NC_6H_4$	Me	397	4.36		
		2 0 4		321	4.24		
101	СН	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Bn	421	4.03		
	-	0 +		334	4.21		

Электронные спектры поглощения тиадиазолинонов 10a-f,h-l в этиловом спирте

Результаты исследования реакции ДМАД с азаенаминами и енаминами -2-арилгидразоно-2-цианотиоацетамидами и 3-(ариламино)-2-цианопроп-2-ентиоамидами – позволяют сделать вывод о том, что небольшое различие в структуре этих соединений существенно сказывается на их реакционной способности. В то время как для первого типа соединений (азаенаминов) наблюдается образование только пятичленных тиазолидинонов, соответствующие енамины, в зависимости от условий, могут взаимодействовать с ДМАД как по механизму циклоприсоединения с формированием тиопиранового цикла, так и по механизму циклоконденсации с образованием тиазолидинонов. Таким образом, комбинация связей C=C-C=S исследуемых енаминов способна участвовать в реакции [4+2]-циклоприсоединения. Замена енаминового фрагмента NH-C=C на азаенаминовый NH-N=C направляет реакцию по механизму циклоконденсации. В присутствии основания как енаминовый, так и азаенаминовый фрагмент способствуют циклизации благодаря миграции подвижного протона NH и образованию промежуточного 4-гидрокси-4-метокситиазолидинона.

Следует отметить, что в структуре полученных тиазолидинонов формируется развитая система сопряжения, поэтому природа заместителя в ароматическом цикле влияет на положение длинноволновых максимумов в электронных спектрах, причём в случае присутствия электронодонорных заместителей в ароматическом цикле можно говорить о формировании в молекулах тиазолидинонов пуш-пульной системы сопряжения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Bruker Alpha (НПВО, ZnSe). УФ спектры записаны на спектрометре Perkin Elmer Lambda 35. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub> (спектры ЯМР <sup>13</sup>С соединений **10а,с–f,h**) и в ДМСО-d<sub>6</sub> (остальные спектры), внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР <sup>13</sup>С соединений **10а,f** зарегистрированы в режимах BB и Gate. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) зарегистрированы на спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra с прямым вводом образца в ионный источник. Элементный анализ осуществлён на приборе CHNS/O Perkin Elmer Analyzer 2400 серия II. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP3. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществлён методом TCX на пластинах Sorbfil UV-254 в системах EtOAc–гексан, 1:1, CHCl<sub>3</sub>–ацетон, 30:1, CHCl<sub>3</sub>–гексан–ацетон, 5:4:1.

Арилгидразонотиоацетамиды **3а-h** [29], *N*-алкил-2-цианоацетамиды **4а-c** [30], 3-(диметиламино)-2-цианопроп-2-енамиды **5а-c** [31], 3-(ариламино)-2-цианопроп-2-енамиды **7а-d** [32], 3-(диметиламино)-*N*-метил-2-цианопроп-2-ентиоамид (**8**) [32] получены по литературным методикам.

**3-(Ариламино)-***N***-метил-2-цианопроп-2-ентиоамиды 9а-с** получают взаимодействием 3-(диметиламино)-*N*-метил-2-цианопроп-2-ентиоамида (**8**) с ариламинами при нагревании в EtOH при 60 °C в присутствии HCl.

*N***-Бензил- и** *N***-циклогексил-3-(ариламино)-2-цианопроп-2-ентиоамиды 9d-g** получают кипячением соответствующих амидов 7а-d в толуоле с реагентом Лавессона [33].

*N*-Метил-3-(4-метоксифениламино)-2-цианопроп-2-ентиоамид (9а). Выход 0.556 г (55%), жёлтый порошок, т. пл. 174–176 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3297, 3058 (N–H), 3000, 2955, 2909, 2834 (С–H), 2195 (С≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 2:3): 3.10 (1.2H, с) и 3.11 (1.8H, с, NHC<u>H</u><sub>3</sub>); 3.78 (1.2H, с) и 3.79 (1.8H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.89–6.98 (2H, м, H Ar); 7.25–7.33 (2H, м, H Ar); 8.19 (0.6H, д, *J* = 13.4) и 8.81 (0.4H, д, *J* = 13.4, NHC<u>H</u>=); 8.88–8.94 (1H, м, N<u>H</u>Me); 10.38 (0.4H, д, *J* = 13.4) и 13.57 (0.6H, д, *J* = 13.4, N<u>H</u>CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 32.1\*/33.4; 55.8\*/55.9; 81.0\*/85.6; 115.2\*/115.4 (2C); 117.1\*/119.5; 119.3\*/119.8 (2C); 132.2\*/133.9; 150.6/151.8\*; 157.0\*/157.3; 188.0/190.2\*. Найдено, %: С 58.33; H 5.12; N 16.80; S 12.63. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 58.28; H 5.30; N 16.99; S 12.96.

**N-Метил-3-(4-хлорфениламино)-2-цианопроп-2-ентиоамид (9b)**. Выход 0.905 г (72%), светло-жёлтый порошок, т. пл. 212–214 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3329, 3281 (N–H), 3035, 2963 (С–H), 2202 (С≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 2:3): 3.06 (1.2H, д, *J* = 4.4) и 3.12 (1.8H, д, *J* = 4.4, NHC<u>H</u><sub>3</sub>); 7.32–7.40 (4H, м, H Ar); 8.35 (0.6H, д, *J* = 4.4) и 8.80 (0.4H, д, *J* = 14.0, NHC<u>H</u>=); 9.05–9.09 (1H, м, N<u>H</u>Me); 10.49 (0.4H, д, *J* = 14.0) и 13.60 (0.6H, д, *J* = 14.0, N<u>H</u>CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 32.3/33.5\*; 82.6/87.7\*; 116.7\*/119.1; 119.5/119.7\* (2C); 128.7\*/129.3; 129.8\*/130.0 (2C); 137.9/139.7\*; 150.3/150.4\*; 187.8/187.9\*. Найдено, %: С 52.52; H 4.18; N 16.38; S 12.91. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 52.48; H 4.00; N 16.69; S 12.74.

*N***-Метил-3-(4-нитрофениламино)-2-цианопроп-2-ентиоамид (9с)**. Выход 1.205 г (92%), жёлтый порошок, т. пл. 273–275 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3297, 3234, 3197, 3070

<sup>\*</sup> Здесь и далее в экспериментальной части в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С смесей изомеров сигналы основного изомера отмечены звездочкой.

(N–H), 2840 (C–H), 2203 (C=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 1:4): 3.08 (0.6H, д, *J* = 4.5) и 3.14 (2.4H, д, *J* = 4.5, NHC<u>H</u><sub>3</sub>); 7.53–7.60 (2H, м, HAr); 8.20–8.22 (2H, м, HAr); 8.55 (0.2H, д, *J* = 12.4) и 8.83 (0.8H, д, *J* = 12.4, NHC<u>H</u>=); 9.32–9.34 (0.2H, м) и 9.34–9.36 (0.8H, м, N<u>H</u>Me); 10.76 (0.8H, д, *J* = 12.2) и 13.69 (0.2H, д, *J* = 12.2, N<u>H</u>CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д. (сигналы основного изомера): 33.6; 90.9; 116.2; 117.7; 125.9; 143.2; 146.6; 148.4; 189.4. Найдено, %: C 50.21; H 4.09; N 21.42; S 12.11. С<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 50.37; H 3.84; N 21.36; S 12.22.

*N***-Бензил-3-(4-метоксифениламино)-2-цианопроп-2-ентиоамид (9d)**. Выход 0.911 г (94%), бежевые кристаллы, т. пл. 158–159 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3272 (N–H), 2191 (С≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь трёх изомеров в соотношении 1:2:3): 3.75 (1.50H, с), 3.76 (0.99H, с) и 3.77 (0.51H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.35 (0.66H, д, *J* = 6.2), 4.84 (0.34H, д, *J* = 6.2) и 4.93 (1.00H, д, *J* = 6.2, HNC<u>H<sub>2</sub></u>); 6.81–6.95 (2H, м, H Ar); 7.38–7.45 (7H, м, H Ar); 8.12 (0.33H, д, *J* = 14.3), 8.24 (0.17H, д, *J* = 14.3) и 8.82 (0.50H, д, *J* = 14.3, NHC<u>H</u>=); 7.97–8.01 (0.33H, м), 9.25–9.27 (0.17H, м) и 9.30–9.34 (0.50H, м, N<u>H</u>CH<sub>2</sub>); 10.45 (0.50H, д, *J* = 14.6), 11.58 (0.33H, д, *J* = 14.6) и 13.57 (0.17H, д, *J* = 14.6, N<u>H</u>CH=). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>0TH</sub>, %): 323 [M]<sup>+</sup> (12). Найдено, %: С 66.61; H 5.27; N 13.07; S 10.03. С<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 66.85; H 5.30; N 12.99; S 9.91.

**N-Бензил-3-фениламино-2-цианопроп-2-ентиоамид (9е)**. Выход 0.659 г (75%), оранжевые кристаллы, т. пл. 178–179 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3335, 3274 (N–H), 3026, 2916 (С–H), 2203 (С≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 1:1): 4.85 (1H, д, *J* = 6.0) и 4.94 (1H, д, *J* = 6.0, NHC<u>H</u><sub>2</sub>); 6.91–7.43 (10H, м, H Ph); 8.39 (0.5H, д, *J* = 14.0) и 8.89 (0.5H, д, *J* = 14.0, NHC<u>H</u>=); 9.41–9.51 (1H, м, N<u>H</u>CH<sub>2</sub>); 10.53 (0.5H, д, *J* = 14.0) и 12.50 (0.5H, д, *J* = 14.0, N<u>H</u>CH=). Масс-спектр, *m*/*z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 293 [M]<sup>+</sup> (13). Найдено, %: С 69.44; H 5.29; N 14.12; S 11.13. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 69.60; H 5.15; N 14.32; S 10.93.

**3-(4-Метоксифениламино)-2-циано-***N***-циклогексилпроп-2-ентиоамид (9f)**. Выход 0.293 г (55%), порошок песочного цвета, т. пл. 115–118 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3274, 3131, 3069 (N–H), 2993, 2934, 2850, 2831 (С–H), 2193 (С≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц) (смесь трёх изомеров в соотношении 1:2:7): 1.19–1.95 (10H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 3.78 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.34–4.40 (1H, м, NHC<u>H</u>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 6.83–6.92 (2H, м, H Ar); 7.21–7.30 (2H, м, H Ar); 8.37 (0.3H, д, J = 7.8) и 8.62 (0.7H, д, J = 7.8, N<u>H</u>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 8.12 (0.1H, д, J = 12.0), 8.23 (0.2H, д, J = 12.0) и 8.68 (0.7H, д, J = 12.0, NHC<u>H</u>=); 10.36 (0.7H, д, J = 12.2), 11.61 (0.1H, д, J = 12.2) и 13.52 (0.2H, д, J = 12.2, N<u>H</u>CH=). Найдено, %: C 65.01; H 6.53; N 13.14; S 10.38. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: C 64.73; H 6.71; N 13.32; S 10.16.

**3-(4-Фениламино)-2-циано-***N*-циклогексилпроп-2-ентиоамид (9g). Выход 0.291 г (54%), кристаллы песочного цвета, т. пл. 129–131 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3270, 3142, 3072 (N–H), 2989, 2931, 2835 (С–H), 2194 (С≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь трёх изомеров в соотношении 1:3:4): 1.17–1.96 (10H, м, (СН<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 4.33–4.37 (1H, м, NHC<u>H</u>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 6.83–7.05 (5H, м, H Ph); 7.96 (0.37H, д, *J* = 7.7), 8.12 (0.13H, д, *J* = 7.7) и 8.64 (0.50H, д, *J* = 7.7, N<u>H</u>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 8.17 (0.13H, д, *J* = 12.0), 8.37 (0.37H, д, *J* = 12.0) и 8.69 (0.50H, д, *J* = 12.0, NHC<u>H</u>=); 10.42 (0.50H, д, *J* = 12.4), 11.51 (0.13H, д, *J* = 12.4) и 13.27 (0.37H, д, *J* = 12.4, N<u>H</u>CH=). Найдено, %: С 67.52; H 6.62; N 15.01; S 11.54. С<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 67.33; H 6.71; N 14.72; S 11.23.

Реакция арилгидразонотиоамидов 3а-h с ДМАД (общая методика). Раствор 0.250 г (1.0 ммоль) арилгидразонотиоацетамида 3а-h, 0.15 мл (1.1 ммоль) Еt<sub>3</sub>N и 0.14 мл (1.1 ммоль) ДМАД в 15 мл МеОН интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течении 0.2-1 ч. После завершения реакции образовавшийся осадок соединения 10а-h отфильтровывают и перекристализовывают из ацетона.

Метиловый эфир {3-метил-2-[(4-метоксифенилазо)цианометилиден]-4-оксотиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10а). Выход 0.233 г (65%), краснооранжевый порошок, т. пл. 176–177 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3075, 2960, 2860 (С–Н), 2230 (С $\equiv$ N), 1730 (С $\equiv$ O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 10:1): 3.73 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.83 (0.27H, с) и 3.85 (2.73H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.88 (3H, с, ОСН<sub>3</sub>); 6.84 (0.09H, с) и 6.95 (0.91H, с, =С<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 7.06 (2H, АА'XX', J = 8.8) и 7.73 (2H, АА'XX', J = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д. (J, Гц) (сигналы основного изомера): 32.3 (к, <sup>1</sup> $J_{C-H} = 143.5$ , NCH<sub>3</sub>); 52.8 (к, <sup>1</sup> $J_{C-H} = 147.9$ , OCH<sub>3</sub>); 55.6 (к, <sup>1</sup> $J_{C-H} = 144.4$ , OCH<sub>3</sub>); 108.3 (=<u>C</u>CN); 111.5 (CN); 114.4 (д, <sup>1</sup> $J_{C-H} = 161.2$ , C-3,5 Ar); 117.1 (д, <sup>1</sup> $J_{C-H} = 173.5$ , =<u>C</u>HCO<sub>2</sub>Me); 125.2 (д, <sup>1</sup> $J_{C-H} = 162.8$ , C-2,6 Ar); 139.1 (д, <sup>2</sup> $J_{C-5-CHCOOMe} = 1.4$ , C-5); 146.3 (т. т, <sup>2</sup> $J_{Ci-Ho} = 2.2$ , <sup>3</sup> $J_{Ci-Hm} = 8.4$ , C-1 Ar); 159.2 (к, <sup>2</sup> $J_{C-2-NCH3} = 3.0$ , C-2); 162.3–162.7 (м, C-4 Ar); 164.7 (д. к, <sup>3</sup> $J_{CO-CHCO2Me} = 5.4$ , <sup>3</sup> $J_{CO-NCH3} = 2.8$ , 4-CO); 166.5 (к, <sup>3</sup> $J_{CO-CH3} = 4.7$ , <u>C</u>O<sub>2</sub>Me). Масс-спектр, m/z ( $I_{OTH}$ , %): 358 [M]<sup>+</sup> (14). Найдено, %: C 53.56; H 3.86; N 15.48. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 53.62; H 3.94; N 15.63.

Метиловый эфир {3-метил-4-оксо-2-[(фенилазо)цианометилиден]тиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10b). Выход 0.217 г (66%), тёмно-жёлтый порошок, т. пл. 194–195 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2940, 2860 (С–Н), 2220 (С≡N), 1740, 1700 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 10:1): 3.74 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.85 (2.73H, с) и 3.87 (0.27H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.86 (0.91H, с) и 6.98 (0.09H, с, =C<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 7.47–7.57 (3H, м, H Ph); 7.74 (2H, д, *J* = 7.5, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д. (сигналы основного изомера): 32.6; 53.1; 107.8; 111.6; 117.4; 122.6 (2С); 130.1 (2С); 131.7; 139.0; 152.2; 163.5; 165.0; 166.3. Найдено, %: С 54.73; Н 3.79; N 17.25. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 54.87; Н 3.68; N 17.06.

Метиловый эфир {3-метил-4-оксо-2-[(4-хлорфенилазо)цианометилиден]тиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10с). Выход 0.348 г (96%), оранжевый порошок, т. пл. 199–200 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3070, 2940, 2860 (С–Н), 2235 (С=N), 1740, 1720 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 10:1): 3.75 (2.73H, с) и 3.83 (0.27H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.86 (2.73H, с) и 3.88 (0.27H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.89 (0.91H, с) и 7.00 (0.09H, с, =С<u>Н</u>СО<sub>2</sub>Ме); 7.51 (0.18H, AA'XX', *J* = 8.8) и 7.56 (1.82H, AA'XX', *J* = 8.8), 7.55 (0.18H, AA'XX', *J* = 8.8) и 7.75 (1.82H, AA'XX', *J* = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д. (сигналы основного изомера): 32.3; 52.8; 108.4; 111.0; 117.9; 124.3 (2С); 129.6 (2С); 137.6; 138.5; 150.3; 161.6; 164.6; 166.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 362 [M]<sup>+</sup> (15). Найдено, %: С 49.57; Н 3.11; N 15.32. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 49.66; Н 3.06; N 15.44.

Метиловый эфир {3-бензил-2-[(4-метоксифенилазо)цианометилиден]-4-оксотиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10d). Выход 0.300 г (69%), алый порошок, т. пл. 240–242 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3000, 2940, 2860, 2840 (С–Н), 2180 (С=N), 1650 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.88 (6H, с, 2ОСН<sub>3</sub>); 5.52 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 6.94 (1H, с, =С<u>Н</u>СО<sub>2</sub>Ме); 7.06 (2H, AA'XX', *J* = 8.8) и 7.73 (2H, AA'XX', *J* = 8.8, H Ar); 7.26–7.33 (3H, м, H Ph); 7.34–7.39 (2H, м, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д. (сигналы основного изомера): 47.9; 52.6; 55.6; 108.6; 111.2; 114.5; 117.3; 125.2; 127.2; 128.3; 129.0; 133.8; 139.1; 146.4; 158.4; 162.7; 165.2; 166.5. Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 434 [M]<sup>+</sup> (7). Найдено, %: С 60.64; H 4.03; N 13.02; S 7.51. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 60.82; H 4.18; N 12.90; S 7.38.

**Метиловый эфир {3-бензил-2-[(4-нитрофенилазо)цианометилиден]-4-оксотиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10е)**. Выход 0.325 г (72%), оранжевый порошок, т. пл. 250–252 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 10:1): 3.87 (2.73H, с) и 3.89 (0.27H, с, ОСН<sub>3</sub>); 5.40 (1.82H, с) и 5.52 (0.18H, с, NCH<sub>2</sub>); 7.07 (0.91H, с) и 7.19 (0.09H, с, =C<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 7.25–7.42 (5H, м, H Ph); 7.87 (2H, AA'XX', *J* = 8.8) и 8.42 (2H, AA'XX', *J* = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 48.7\*/51.5; 53.4\*53.6; 110.8\*/112.0; 119.0\*/120.3; 123.6\*/123.7 (2C); 125.1/125.7\* (2C); 126.2/126.9\* (2C); 127.8\*/128.3; 129.1/129.3\* (2C); 134.6\*/135.3; 138.0/138.2\*; 148.5/148.8\*; 155.3\*/155.5; 165.3\*/165.4; 165.9\*/166.0; 166.3\*/166.5. Найдено, %: С 55.76; H 3.60; N 15.24; S 7.47. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 56.12; H 3.36; N 15.58; S 7.13.

Метиловый эфир {2-[(4-метоксифенилазо)цианометилиден]-4-оксо-3-циклогексилтиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10f). Выход 0.264 г (62%), оранжевый порошок, т. пл. 178–179 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3080, 2940, 2860 (С–Н), 2220 (С≡N), 1740 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 10:1): 1.18–1.51 (3H, м), 1.66–1.77 (1H, м), 1.85–1.99 (4H, м) и 2.27–2.46 (2H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 3.84 (0.27H, с) и 3.86 (2.73H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.75–4.92 (1H, м, NC<u>H</u>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 6.75 (0.09H, с) и 6.88 (0.91H, с, =C<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 7.06 (2H, AA'XX', J = 8.8) и 7.72 (2H, AA'XX', J = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д. (J, Гц) (сигналы основного изомера): 24.8 (CH<sub>2</sub>); 25.5 (2CH<sub>2</sub>); 29.1 (2CH<sub>2</sub>); 52.6 (OCH<sub>3</sub>); 55.6 (OCH<sub>3</sub>); 60.5 (<u>C</u>H(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 107.6 (=<u>C</u>CN); 111.1 (CN); 114.4 (C-3,5 Ar); 116.0 (=<u>C</u>HCO<sub>2</sub>Me); 125.1 (C-2,6 Ar); 140.4 (C-5); 146.4 (C-1 Ar); 160.3 (C-2); 162.5 (C-4 Ar); 164.9 (д. д,  ${}^{3}J_{CO-CHCO2Me} = 5.8, {}^{3}J_{CO-NCH} = 2.8, 4$ -CO); 166.7 (<u>C</u>O<sub>2</sub>Me). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{oTH}, {}^{\circ}$ ): 426 [M]<sup>+</sup> (18). Найдено, %: C 59.23; H 5.07; N 13.29. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 59.14; H 5.20; N 13.14.

Метиловый эфир {4-оксо-2-[(фенилазо)цианометилиден]-3-циклогексилтиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10g). Выход 0.305 г (77%), оранжевый порошок, т. пл. 192–193 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2940, 2860 (С–Н), 2220 (С $\equiv$ N), 1740, 1720 (С=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 10:1): 1.21–1.49 (4H, м), 1.68–1.78 (1H, м), 1.89–1.97 (4H, м) и 2.35–2.50 (1H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 3.85 (2.73H, с) и 3.87 (0.27H, с, ОСН<sub>3</sub>); 4.79–4.92 (1H, м, NC<u>H</u>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 6.79 (0.91H, с) и 6.92 (0.09H, с, =C<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 7.49–7.59 (3H, м, H Ph); 7.74 (2H, д, *J* = 7.5, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д. (сигналы основного изомера): 24.8; 25.5; 29.1; 52.6; 60.5; 107.6; 111.1; 114.4; 116.0; 125.1; 140.4; 146.4; 160.3; 162.5; 164.9; 166.7. Масс-спектр, *m*/*z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 396 [M]<sup>+</sup> (24). Найдено, %: С 60.49; H 5.17; N 13.96. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 60.59; H 5.08; N 14.13.

Метиловый эфир {4-оксо-2-[(4-хлорфенилазо)цианометилиден]-3-циклогексилтиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10h). Выход 0.292 г (68%), оранжевый порошок, т. пл. 215–216 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3060, 2940, 2860 (С–Н), 2220 (С=N), 1720, 1700 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 10:1): 1.22–1.37 (2H, м), 1.43–1.53 (1H, м), 1.69–1.78 (1H, м), 1.88–1.99 (4H, м) и 2.41– 2.55 (2H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 3.86 (0.27H, с) и 3.88 (2.73H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.92–5.01 (1H, м, NC<u>H</u>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 6.92 (0.91H, с) и 7.00 (0.09H, с, =С<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 7.45 (2H, AA'XX', *J* = 8.8) и 7.78 (2H, AA'XX', *J* = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д. (сигналы основного изомера): 24.7; 25.5; 29.1; 52.6; 60.7; 107.7; 110.7; 116.7; 124.2 (2C); 129.5 (2C); 137.3; 139.8; 150.4; 162.7; 164.9; 166.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 430 [M]<sup>+</sup> (8). Найдено, %: C 55.69; H 4.34; N 12.79. C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 55.75; H 4.44; N 13.00.

Реакция 3-ариламино-2-цианопроп-2-ентиоамидов 9а-d с ДМАД в присутствии Et<sub>3</sub>N. Раствор 0.7 ммоль тиоамида 9а-d, 0.21 мл (1.5 ммоль) Et<sub>3</sub>N и 0.18 мл (1.5 ммоль) ДМАД в 5 мл CHCl<sub>3</sub> перемешивают при комнатной температуре в течение 1-4 ч до окончания реакции. Добавляют гексан, выпавшие кристаллы соединения 10i-I отфильтровывают, промывают гексаном и сушат.

Метиловый эфир {3-метил-2-[2-(4-метоксифенил)имино-1-цианоэтилиден]-4-оксотиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10i). Выход 0.175 г (70%), жёлтые кристаллы, т. пл. 170–172 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3056, 2954, 2884, 2837 (С–Н), 2207 (С=N), 1714 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.75 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.82 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.86 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.85 (1H, с, =С<u>Н</u>СО<sub>2</sub>Ме); 6.98 (2H, AA'XX', *J* = 8.8) и 7.28 (2H, AA'XX', *J* = 8.8, H Ar); 8.34 (1H, с, CH=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 32.9; 53.2; 55.8; 86.4; 115.0; 116.8; 117.6; 123.0; 140.4; 142.5; 151.6; 157.4; 159.0; 164.9; 166.4. Найдено, %: С 56.93; H 4.32; N 11.62; S 9.08. Масс-спектр, *m/z* ( $I_{отн}$ , %): 357 [M]<sup>+</sup> (61). С<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 57.13; H 4.23; N 11.76; S 8.97.

Метиловый эфир {3-метил-4-оксо-2-[2-(4-хлорфенил)имино-1-цианоэтилиден]тиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10j). Выход 0.187 г (74%), коричневые кристаллы, т. пл. 198–200 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3054, 2995, 2951, 2902 (С–Н), 2203 (С=N), 1722 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 9:1): 3.73 (0.3H, с) и 3.75 (2.7H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.86 (2.7H, с) и 3.88 (0.3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.88 (0.9H, с) и 6.92 (0.1H, с, =С<u>Н</u>СО<sub>2</sub>Ме); 7.28–7.30 (2H, м, H Ar); 7.31–7.41 (2H, м, H Ar); 8.16 (0.1H, с) и 8.39 (0.9H, с, CH=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 32.3\*/34.2; 52.5\*/52.6; 85.9\*; 115.3/115.8\*; 117.1/117.4\*; 122.5\*/122.9 (2C); 128.9/129.0\* (2C); 130.6/130.8\*; 138.6\*/139.2; 148.0\*/149.1; 152.7/154.3\*; 157.4/158.4\*; 164.2\*/166.1; 166.5\*/166.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 361 [M]<sup>+</sup> (67). Найдено, %: С 53.14; H 3.61; N 11.51; S 8.43. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 53.12; H 3.34; N 11.61; S 8.86. Метиловый эфир {3-метил-2-[2-(4-нитрофенил)имино-1-цианоэтилиден]-4-оксотиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (10k). Выход 0.180 г (69%), жёлтооранжевый порошок, т. пл. 209–211 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3048, 2959 (С–Н), 2208 (С=N), 1735 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 9:1): 3.73 (0.3H, с) и 3.75 (2.7H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.85 (2.7H, с) и 3.88 (0.3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.92 (0.9H, с) и 6.96 (0.1H, с, =С<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 7.46 (2H, д, *J* = 8.9, H Ar); 8.21–8.28 (2H, м, H Ar); 8.48 (0.9H, с) и 8.81 (0.1H, с, CH=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 33.1\*/35.0; 53.2\*/53.4; 86.2\*; 115.8/116.3\*; 118.4/118.6\*; 122.5\*/122.7; 125.3/125.4\*; 139.0/139.5\*; 145.8\*; 155.8\*; 156.0/157.7\*; 160.9\*; 166.0\*; 166.2\*. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 372 [M]<sup>+</sup> (51). Найдено, %: C 51.32; H 3.19; N 14.82; S 8.47. С<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: C 51.61; H 3.25; N 15.05; S 8.61.

Метиловый эфир {3-бензил-2-[2-(4-метоксифенил)имино-1-цианоэтилиден]-4-оксотиазолидин-5-илиден}уксусной кислоты (101). Выход 0.203 г (67%), тёмнокрасные кристаллы, т. пл. 170–171 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 4:1): 3.75 (0.6H, с) и 3.78 (2.4H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.84 (2.4H, с) и 3.87 (0.6H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.47 (0.4H, с) и 5.54 (1.6H, с, NCH<sub>2</sub>); 6.95 (0.8H, с) и 7.02 (0.2H, с, =C<u>H</u>CO<sub>2</sub>Me); 6.72 (0.4H, д, *J* = 8.7) и 6.99 (1.6H, д, *J* = 8.7, H Ar); 6.83 (0.4H, д, *J* = 8.8) и 7.25 (1.6H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.30–7.33 (3H, м, H Ph); 7.37–7.39 (0.4H, м) и 7.40–7.45 (1.2H, м, H Ph); 8.18 (0.2H, с) и 8.37 (0.8H, с, CH=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 48.0\*; 53.2\*/53.4; 55.8\*/55.9; 86.8\*/89.8; 114.8/115.1\* (2C); 116.2\*; 117.5/118.3\*; 122.9/123.0\* (2C); 126.0/126.5\* (2C); 128.0\*/128.3; 129.2\*/129.6 (2C); 134.6/135.3\*; 139.5/139.9\*; 142.2/142.6\*; 149.8/151.7\*; 156.4\*; 159.0\*/159.1; 165.3\*; 166.3\*/166.4. Масс-спектр, *m/z* ( $I_{OTH}$ , %): 433 [M]<sup>+</sup> (55). Найдено, %: C 63.61; H 4.39; N 9.53; S 7.68. C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: C 63.73; H 4.42; N 9.69; S 7.40.

Реакция ариламиноамино-2-цианопроп-2-ентиоамидов 9а-g с ДМАД без добавления Et<sub>3</sub>N. А. Раствор 0.7 ммоль тиоамида 9а-g и 0.18 мл (1.5 ммоль) ДМАД в 5 мл CHCl<sub>3</sub> перемешивают при комнатной температуре в течение 1–3 ч до окончания реакции. Добавляют 10 мл гексана, образовавшийся осадок тиопирана 12а-с отфильтровывают, промывают гексаном и сушат.

Б. Раствор 0.7 ммоль тиоамида **9а-е** и 0.18 мл (1.5 ммоль) ДМАД в 10 мл PhH нагревают при 50 °C в течение 3–4 ч до окончания реакции. Растворитель упаривают в вакууме, остаток обрабатывают гексаном, образовавшиеся кристаллы тиопирана **12а,b** отфильтровывают, промывают гексаном и сушат.

Диметиловый эфир 2-метилимино-3-циано-2*H*-тиопиран-5,6-дикарбоновой кислоты (12а). Выход 0.140 г (75%, метод А), 0.095 г (51%, метод Б), жёлтые кристаллы, т. пл. 125–127 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3059, 2957, 2923, 2851 (С–Н), 2230 (С=N), 1739, 1719 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц) (смесь изомеров в соотношении 9:1): 3.17 (2.7H, с) и 4.00 (0.3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.79 (2.7H, с) и 3.82 (0.3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.83 (0.3H, с) и 3.86 (2.7H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.83 (0.9H, с) и 8.44 (0.1H, с, H-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д. (сигналы основного изомера): 40.7; 53.8; 54.7; 112.5; 115.4; 123.2; 140.8; 144.0; 147.1; 162.8; 163.3. УФ спектр (ЕtOH),  $\lambda_{\text{мах}}$ , нм (lg  $\varepsilon$ ): 397 (3.54), 329 (3.89), 230 (4.24). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 266 [M]<sup>+</sup> (8). Найдено, %: С 49.74; H 3.87; N 10.43; S 11.97. С<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 49.62; H 3.79; N 10.52; S 12.04.

Диметиловый эфир 2-бензилимино-3-циано-2*H*-тиопиран-5,6-дикарбоновой кислоты (12b). Выход 0.168 г (70%, метод A), 0.134 г (56%, метод Б), жёлтые кристаллы, т. пл. 170–171 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2988, 2958, 2901 (С–Н), 2227 (С=N), 1734, 1723 (С=O). УФ спектр (ЕtOH),  $\lambda_{\text{мах}}$ , нм (lg  $\varepsilon$ ): 398 (3.48), 342 (3.26), 236 (4.33). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.83 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.45 (2H, с, NCH<sub>2</sub>); 7.27–7.28 (1H, м, H Ph); 7.34–7.41 (4H, м, H Ph); 7.84 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 53.4; 54.1; 57.0; 113.4; 114.6; 121.3; 127.3; 127.6 (2C); 128.6 (2C); 137.3; 139.6; 145.4; 146.4; 162.5; 162.8. Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 342 [M]<sup>+</sup> (7). Найдено, %: С 60.04; H 4.35; N 8.08; S 9.60. С<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 59.64; H 4.12; N 8.18; S 9.37.

Диметиловый эфир 3-циано-2-циклогексилимино-2*H*-тиопиран-5,6-дикарбоновой кислоты (12с). Выход 0.145 г (62%, метод А), жёлтые кристаллы, т. пл. 163– 165 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2957, 2927, 2854 (С–Н), 2230 (С≡N), 1737, 1721 (С=О). УФ спектр (ЕtOH),  $\lambda_{\text{мах}}$ , нм (lg  $\varepsilon$ ): 395 (3.39), 237 (4.25). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.36–1.50 (5H, м) и 1.67–1.81 (5H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 3.29 (1H, уш. с, С<u>H</u>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 3.83 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.73 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 24.2; 25.5; 31.5; 53.7; 54.6; 62.1; 112.5; 115.5; 122.5; 141.3; 142.7; 144.7; 162.8; 163.1. Массспектр, *m*/*z* (*I*<sub>0тн</sub>, %): 334 [M]<sup>+</sup> (8). Найдено, %: С 57.51; H 5.13; N 8.17; S 9.72. С<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 57.47; H 5.43; N 8.38; S 9.59.

В. А. Бакулев благодарит РФФИ (грант 14-03-01033), Дж. Фан – N. N. S. Foundation of China (21372132) and International Science & Technology Cooperation Program of China (2014DFR41030) за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Н. А. Данилкина, Л. Е. Михайлов, Б. А. Ивин, *Журн. орган. химии*, **42**, 807 (2006). [*Russ. J. Org. Chem.*, **42**, 783 (2006).]
- В. Н. Брицун, М. О. Лозинский, ХГС, 43, 1283 (2007). [Chem. Heterocycl. Compd., 43, 1083 (2007).]
- 3. Т. Г. Дерябина, М. А. Демина, Н. П. Бельская, В. А. Бакулев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2784 (2005). [*Russ. Chem. Bull.*, **54**, 2880 (2005).]
- 4. J. Bloxham, C. P. Dell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 989 (1994).
- G. T. Manh, H. Bakkali, L. Maingot, M. Pipelier, U. Joshi, J. P. Pradere, S. Sabelle, R. Tuloup, D. Dubreuil, *Tetrahedron Lett.*, 45, 5913 (2004).
- 6. A. Marwaha, V. Sudan, M. P. Mahajan, Heterocycles, 76, 1087 (2008).
- A. A. Hassan, Y. R. Ibrahim, A. A. Aly, E. M. El-Sheref, T. Yamato, J. Heterocycl. Chem., 50, 473 (2013).
- K. L. Obydennov, E. L. Klimareva, M. F. Kosterina, P. A. Slepukhin, Yu. Yu. Morzherin, *Tetrahedron Lett.*, 54, 4876 (2013).
- К. Л. Обыденнов, М. Ф. Костерина, Е. Л. Климарева, В. А. Бакулев, Ю. Ю. Моржерин, Изв. АН, Сер. хим., 991 (2011). [Russ. Chem. Bull., 60, 1016 (2011).]
- М. Ф. Костерина, Т. В. Рыбалова, Ю. В. Гатилов, Ю. Ю. Моржерин, *XГС*, 541 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, 45, 422 (2009).]
- 11. A. Darehkordi, K. Saidi, M. R. Islami, ARKIVOC, i, 180 (2007).
- M. M. Heravi, N. Nami, H. A. Oskooie, R. Hekmatshoar, Z. Jaddi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 181, 87 (2006).
- 13. V. A. Bakulev, V. S. Berseneva, N. P. Belskaia, Yu. Yu. Morzherin, A. Zaitsev, W. Dehaen, I. Luyten, S. Toppet, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 134 (2003).
- 14. О. С. Ельцов, В. С. Мокрушин, Н. П. Бельская, Н. М. Козлова, Изв. АН, Сер. хим., 440 (2003). [Russ. Chem. Bull., **52**, 461 (2003).]
- 15. A. Ane, G. Prestat, M. Thiam, S. Josse, M. Pipelier, J. P. Pradere, D. Dubreuil, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids*, **21**, 335 (2002).
- 16. V. S. Berseneva, Yu. Yu. Morzherin, W. Dehaen, I. Luyten, V. A. Bakulev, *Tetrahedron*, 57, 2179 (2001).
- V. S. Berseneva, A. V. Tkachev, Yu. Yu. Morzherin, W. Dehaen, I. Luyten, S. Toppet, V. A. Bakulev, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2133 (1998).
- G. Giammona, M. Neri, B. Carlisi, A. Palazzo, C. La Rosa, J. Heterocycl. Chem., 28, 325 (1991).
- 19. L. I. Giannola, G. Giammona, S. Palazzo, L. Lamartina, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2707 (1984).
- 20. R. M. Acheson, J. D. Wallis, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 415 (1981).
- 21. U. Vogeli, W. Philipsborn, Helv. Chim. Acta, 61, 607 (1978).
- 22. J. W. Lown, J. C. N. Ma, Can. J. Chem., 45, 939 (1967).
- 23. S. Manzhos, H. Segawa, K. Yamashita, Chem. Phys Lett., 527, 51 (2012).
- 24. V. A. Bren, A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, A. V. Tsukanov, T. N. Gribanova, E. N. Shepelenko, Y. V. Revinsky, V. P. Rybalkin, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 917 (2007).

- 25. A. C. Tripathi, S. J. Gupta, G. N. Fatima, P. K. Sonar, A. Verma, S. K. Saraf, *Eur. J. Med. Chem.*, **72**, 52 (2014).
- 26. D. Kaminskyy, A. K. Gzella, R. Lesyk, Synth. Commun., 44, 231 (2014).
- 27. E. S. Darwish, I. A. Abdelhamid, M. A. Nasra, F. M. Abdel-Gallil, D. H. Fleita, *Helv. Chem. Acta*, **93**, 1204 (2010).
- N. Ghavtadze, R. Narayan, B. Wibbeling, E.-U. Wurthwein, J. Org. Chem., 76, 5185 (2011).
- 29. Н. П. Бельская, А. И. Болгова, М. Л. Кондратьева, О. С. Ельцов, В. А. Бакулев, Изв. АН, Сер. хим., 876 (2011). [Russ. Chem. Bull., 60, 896 (2011).]
- А. И. Михалев, С. В. Ухов, М. Е. Коншин, *ХГС*, 629 (1994). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **30**, 551 (1994).]
- Y. Kobayashi, T. Nakatani, R. Tanaka, M. Okada, E. Torii, T. Harayama, T. Kimachi, *Tetrahedron*, 67, 3457 (2011).
- 32. А. С. Иванов, Н. З. Тугушева, Л. М. Алексеева, В. Г. Граник, Изв. АН, Сер. хим., 837 (2004). [Russ. Chem. Bull., 53, 873 (2004).]
- 33. M. P. Cava, M. I. Levinson, Tetrahedron, 41, 5061, (1985).
- Y. Vallee, P.-Y. Chavant, S. Pinet, N. Pelloux-Leon, R. Arnaud, V. Barone, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 120, 245 (1997).
- 35. A. S. Bell, C. W. G. Fishwick, J. E. Reed, Tetrahedron, 54, 3219 (1998).
- I. T. Barnish, C. W. G. Fishwick, D. R. Hill, C. Szantay, Jr., *Tetrahedron Lett.*, 30, 4449 (1989).
- 37. M. Iwaoka, N. Isozumi, Molecules, 17, 7266 (2012).
- 38. V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Chem. Rev., 101, 1247 (2001).
- Y. Nagao, T. Honjo, H. Iimori, S. Goto, S. Sano, M. Shiro, K. Yamaguchi, Y. Sei, *Tetrahedron Lett.*, 45, 8757 (2004).
- 40. S. Scheiner, J. Chem. Phys., 134, 164313 (2011).
- A. Pena-Hueso, F. Tellez; R. Vieto-Pena, R. O. Esquivel, A. Esparza-Ruiz, I. Ramos-Garcia, R. Contreras, N. Barba-Behrens, A. Flores-Parra, *J. Mol. Struct.*, 984, 409 (2010).
- 42. A. I. Bolgova, K. I. Lugovik, J. O. Subbotina, P. A. Slepukhin, V. A. Bakulev, N. P. Belskaya, *Tetrahedron*, **69**, 7423 (2013).

Поступило 28.04.2014

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия e-mail: n.p.belskaya@urfu.ru

<sup>2</sup> Государственная лаборатория элементоорганической химии<u>.</u> Нанькайский университет, ул. Вейджин, 94, Тяньцзин 300071, Китай e-mail: fanzj@nankai.edu.cn