

Синтез дитиенохиназолинов из пиримидинов с использованием внутримолекулярной реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода

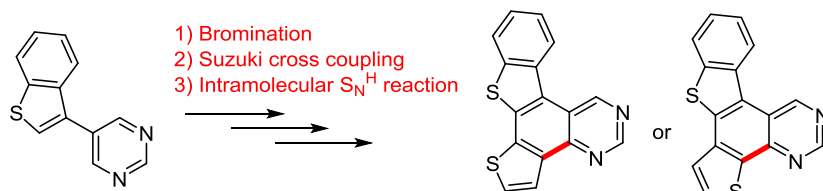
Егор В. Вербицкий^{1,2*}, Екатерина М. Династия¹, Анна А. Баранова², Олег С. Ельцов², Геннадий Л. Русинов^{1,2}, Олег Н. Чупахин^{1,2}, Валерий Н. Чарушин^{1,2}

¹ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург 620990, Россия; e-mail: Verbitsky@ios.uran.ru

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия

Поступило 15.06.2017

Принято 5.10.2017



Исследована возможность протекания реакций внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения водорода в ряду 5-[2-(гет)арил-1-бензотиофен-3-ил]пиримидинов. На основе разработанного S_N^H протокола предложен удобный способ синтеза [1]бензотиено[3,2-*f*]тиено[2,3-*h*]хиназолина и [1]бензотиено[3,2-*f*]тиено[3,2-*h*]хиназолина. На основании данных спектра поглощения и цикловольтамперометрии определены энергетические параметры (ширина запрещенной зоны, энергия высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО)) впервые полученного [1]бензотиено[3,2-*f*]тиено[2,3-*h*]хиназолина.

Ключевые слова: пиримидины, хиназолины, тиеноцены, нуклеофильное ароматическое замещение водорода.

В последнее десятилетие производные дибензо[*f,h*]-хиназолина **I** рассматриваются в качестве перспективных соединений для создания органических полупроводников, фосфоресцентных и электролюминесцентных материалов.¹ Ранее нами были разработаны способы получения бензо[*f*]тиено[3,2-*h*]хиназолинов **II**, дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиназолинов **III** и дитиено[3,2-*f*:3',2'-*h*]хиназолинов **IV** (рис. 1), основанные на катализируемой палладием внутримолекулярной циклизации, протекающей в условиях микроволновой активации или окислительной фотоциклизации соответствующих 4,5-ди(гет)арилзамещенных пиримидинов, а также описаны их фотофизические и электрохимические свойства.²⁻⁴

Целью данной работы была разработка нового метода синтеза тиеноценовых структур с использованием внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H)⁵ в ряду 1-бензотиофен-3-илзамещенных пиримидинов **4a–e**. В качестве исходного соединения для синтеза 5-[2-(гет)арил-1-бензотиофен-3-ил]пиримидинов **4** был использован 5-(2-бром-1-бензотиофен-3-ил)пиримидин (**2**) (получен-

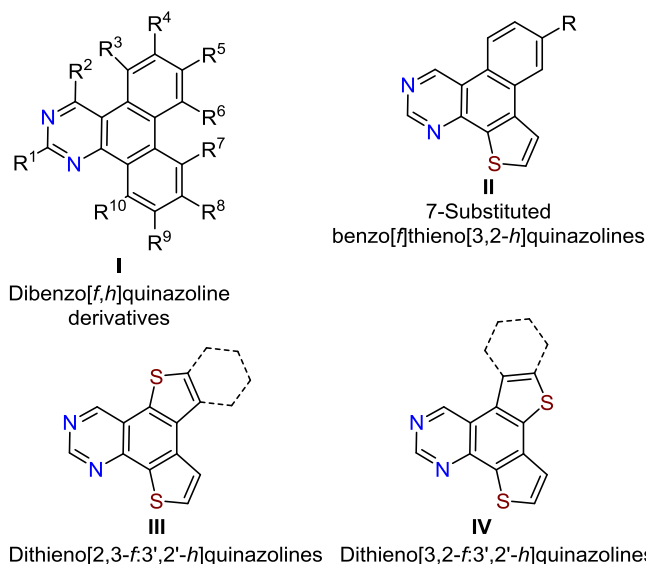
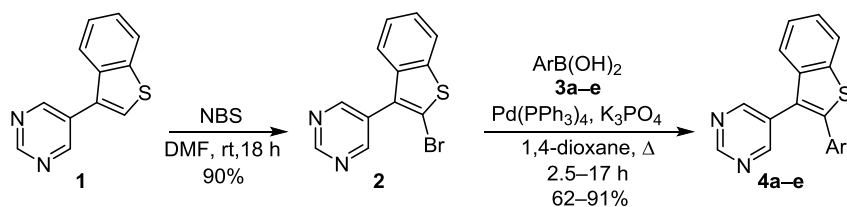


Рисунок 1. Структуры дибензо[*f,h*]хиназолинов **I**, бензо[*f*]тиено[3,2-*h*]хиназолинов **II**, дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиназолинов **III** и дитиено[3,2-*f*:3',2'-*h*]хиназолинов **IV**.

Схема 1



a Ar = thiophen-2-yl, **b** Ar = thiophen-3-yl, **c** Ar = Ph, **d** Ar = 4-Ph₂NC₆H₄, **e** Ar = 9-ethyl-9H-carbazol-3-yl

ный с выходом 90% бромированием 5-(1-бензотиофен-3-ил)пиримидина (**1**) избытком *N*-бромсукцинимидом, который вводили в реакции кросс-сочетания по Сузуки с различными (гет)арилборными кислотами **3a-e** при катализе 5 моль. % Pd(PPh₃)₄ в присутствии K₃PO₄ в качестве основания при кипячении в безводном 1,4-диоксане (схема 1). Структуры продуктов кросс-сочетания однозначно подтверждены данными РСА на примере соединения **4c** (рис. 2).

Полученные пиримидины **4a-e** введены во внутримолекулярные S_N^H реакции путем растворения в TFA и перемешивания раствора в течение 24 ч с последующим удалением растворителя и окислением реакционной смеси водным раствором K₃Fe(CN)₆ (2 экв.) и KOH (4 экв.) по аналогии с ранее отработанными условиями проведения S_N^H процессов.⁶ Предполагаемый механизм реакции приведен на схеме 2.

Из тиенилзамещенных пиримидинов **4a,b** получены продукты **5** и **6** с выходами 71 и 64% соответственно (схема 2). Следует отметить, что [1]бензотиено[3,2-*f*]тиено[2,3-*h*]хиназолин (**5**) является представителем нового, неопisanного ранее, класса тиеноценов. При попытке циклизации в аналогичных условиях арилзамещенных пиримидинов **4c-e** по данным ГЖХ/МС реакционных смесей образование ожидаемых полициклических продуктов не фиксировалось, а исходные соединения **4c-e** были выделены из реакционных смесей колоночной хроматографией с выходами 76–90%. По-видимому, данное наблюдение можно объяснить более низкой нуклеофильностью арильных заместите-

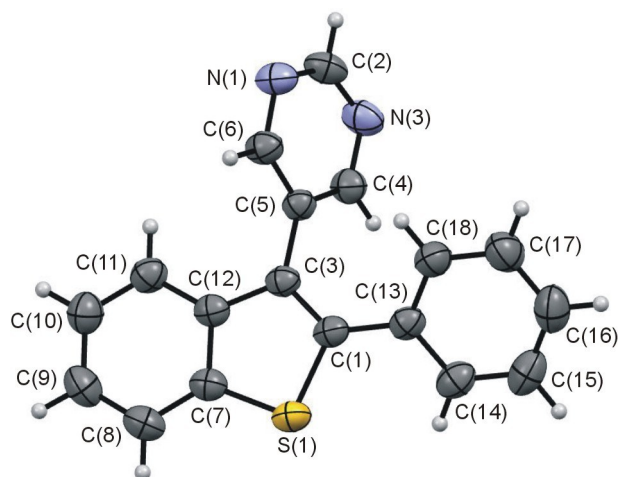
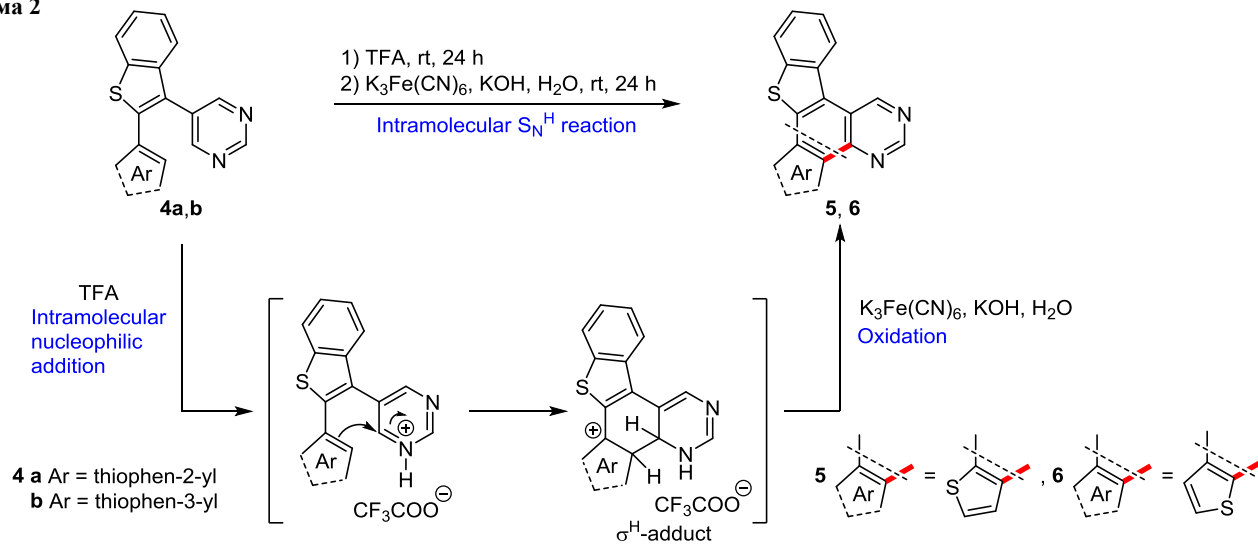


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **4c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

лей в сравнении с тиенильными циклами или же возможным протонированием TFA атомов азота в этих фрагментах при проведении циклизации, которое может превратить их из нуклеофилов в электрофилы и, следовательно, существенно затруднить их нуклеофильную атаку на пиримидиновый фрагмент молекулы.

Для однозначного подтверждения строения полициклических структур и полного отнесения сигналов ¹H и ¹³C в соответствующих спектрах ЯМР на примере соединения **5** были дополнительно записаны двумер-

Схема 2



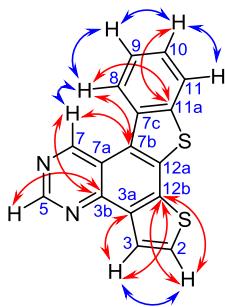


Рисунок 3. Структура соединения **5**. Синими стрелками указаны наблюдаемые в спектре NOESY кросс-пики ^1H - ^1H , красными – наиболее интенсивные и характеристичные кросс-пики ^1H - ^{13}C в спектре HMBC.

ные спектры NOESY, ^1H - ^{13}C HMBC и ^1H - ^{13}C HSQC (рис. S1–S5, сопроводительные материалы).

В спектре NOESY зарегистрированы кросс-пики между протонами H-7 и H-8 (рис. 3), на основании которых однозначно определили положение сигналов протонов H-7 и H-5. Последующий анализ взаимодействий в этом спектре позволил сделать отнесение оставшихся протонов бензотиенильного (H-8,11) и тиенильного (H-2,3) фрагментов. На основании кросс-пигов, соответствующих прямым и дальним взаимодействиям C–H в спектрах ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC, были отнесены сигналы атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C .

Электрохимические свойства [1]бензотиено[3,2-*f*]тиено[2,3-*h*]хиназолина (**5**) были изучены с использованием циклической вольтамперометрии в условиях, ранее описанных для аналогичных гетероациновых систем.³ Циклическая вольтамперограмма (рис. 4) демонстрирует необратимый характер окисления соединения **5**. ВЗМО составила –6.20 эВ, потенциал начала окисления ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) равен 1.34 эВ. Поскольку для [1]бензотиено[3,2-*f*]тиено[2,3-*h*]хиназолина (**5**) не удалось зафиксировать пик восстановления в катодной области, то значение потенциала его НСМО, равное –3.04 эВ, было вычислено суммированием значения оптической энергетической щели E_g и энергии высшей занятой молекулярной орбитали по формуле $E_{\text{НСМО}}^{\text{calc}} = E_{\text{ВЗМО}} + E_g$. Значение оптической энергетической щели (3.16 эВ) вычислено по УФ спектру соединения **5** (рис. 5), исходя из энергии излучения, соответствующего началу длинноволновой полосы поглощения. При этом за начало полосы, согласно описанной в литературе методике,⁷ принята точка пересечения касательной, проведенной к ее длинноволновому склону (красная линия на УФ спектре), с осью абсцисс.

Полученные электрохимические характеристики гетероацена **5** сходны с таковыми для ранее полученных ациновых систем на основе пиримидина,^{2–4} что указывает на его потенциальную пригодность для применения в области органической электроники.

Таким образом, в работе впервые показано, что внутримолекулярное нуклеофильное ароматическое замещение водорода может являться удобным способом синтеза тиеноациновых структур на основе пиримидина.

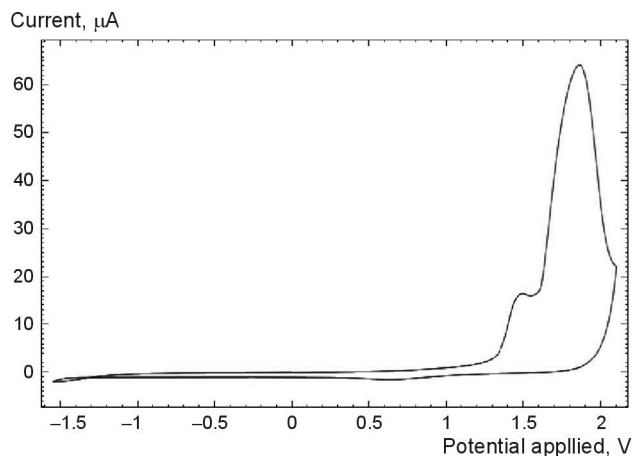


Рисунок 4. Циклическая вольтамперограмма соединения **5** (2 мМ) в безводном дегазированном CH_2Cl_2 в присутствии Bu_4NClO_4 (0.1 М) при 100 мВ/с.

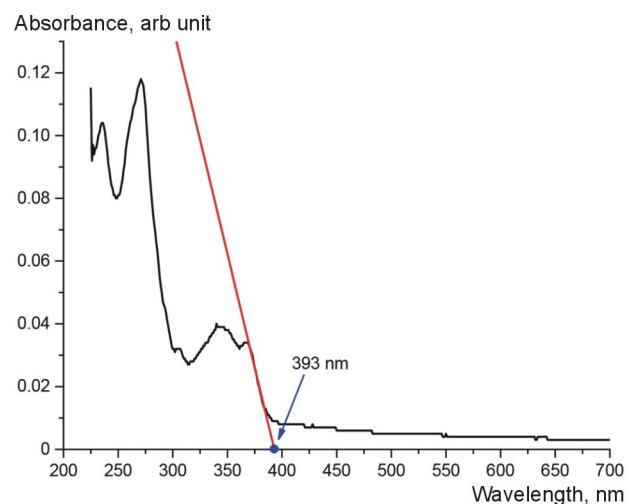


Рисунок 5. УФ спектр соединения **5** в растворе CH_2Cl_2 .

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance III (500 и 126 МГц соответственно) или Bruker Avance II (400 и 101 МГц соответственно) в ДМФА- d_7 (соединение **5**) или в ДМСО- d_6 (остальные соединения), внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PerkinElmer PE-2400. Температуры плавления определены на комбинированных столиках Voetius и не исправлены. Анализ ГЖХ/МС проведен с использованием газового хромато-масс-спектрометра Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS, 30 м × 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Масс-спектры зарегистрированы при ионизации ЭУ (70 эВ) при сканировании по полному ионному току в интервале m/z 20–1000. Газ-носитель гелий, деление потока 1:50, расход через колонку 1.0 мл/мин; температура колонки начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью

10 °С/мин до 290 °С (выдержка 20 мин), температура испарителя 250 °С, температура источника 230 °С, квадруполя 150 °С, переходной камеры 280 °С. Растворы образцов концентрацией 3–4 мг/мл приготовлены в ТГФ. Масс-спектры высокого разрешения записаны с использованием спектрометра Bruker maXis Impact HD с применением метода ионизации распылением. 1,4-Диоксан для реакций кросс-сочетания предварительно дегазирован продуванием аргона в течение 1 ч. Флеш-хроматография выполнена с использованием силикагеля Kieselgel 60, 0.040–0.063 мм (230–400 меш).

Циклическая вольтамперометрия проведена на потенциостате-гальваностате PGSTAT 128N Metrohm Autolab со стандартной трехэлектродной конфигурацией: рабочий электрод – платиновый, электрод сравнения – хлорсеребряный (Ag/AgCl, внутренний объем насыщенный водный раствор KCl, внешний объем 0.1 М LiClO₄ в CH₂Cl₂), вспомогательный электрод – стеклографитовый стержень. Измерения проведены в растворе безводного CH₂Cl₂, содержащего 2 мМ соединения **5** и 0.1 М перхлората тетрабутил-аммония в качестве фонового электролита, при скорости развертки 100 мВ/с. Потенциал электрода Ag/AgCl откалиброван с использованием окислительно-восстановительной пары ферроцен–ферроцений (Fc/Fc⁺), которая имеет известный окислительный потенциал 5.1 эВ.⁸ Значения ВЗМО энергии были оценены из значения начала потенциалов ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) первого пика окисления в соответствии со следующим уравнением: $E_{\text{ВЗМО}} (\text{эВ}) = -[E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 5.1]$, где $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) (= 0.10 \text{ В})$ – потенциал полуволны пары Fc/Fc⁺ по отношению к электроду Ag/Ag⁺.

Исходный 5-(1-бензотиофен-3-ил)пиримидин (**1**) синтезировали по известной методике.⁹

5-(2-Бром-1-бензотиофен-3-ил)пиримидин (2). К раствору 1.061 г (5.0 ммоль) 5-(бензо[*b*]тиофен-3-ил)пиримидина (**1**) в 30 мл ДМФА добавляют 1.78 г (10.0 ммоль) *N*-бромсукцинимид. Полученный раствор перемешивают в течение 18 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют водой. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 1.310 г (90%), белый порошок, т. пл. 144–146 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.35 (1H, с, H-2); 9.02 (2H, с, H-4,6); 8.08 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 7.55 (1H, д, д, *J* = 7.2, *J* = 0.9, H Ar); 7.51–7.42 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц) δ, м. д.: 158.0; 157.5; 139.1; 137.5; 130.4; 127.9; 125.8; 125.6; 122.5; 122.2; 115.8. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 290 [(⁷⁹Br)M]⁺ (100), 292 [(⁸¹Br)M]⁺ (95). Найдено, %: С 49.56; Н 2.43; N 9.75. C₁₂H₇BrN₂S. Вычислено, %: С 49.50; Н 2.42; N 9.62. ГЖХ *t*_R 23.33 мин.

Синтез 5-[2-(гет)арил-1-бензотиофен-3-ил]пиримидинов 4а–е по реакции кросс-сочетания Сузуки (общая методика). Смесь 291 мг (1.0 ммоль) 5-(2-бром-1-бензотиофен-3-ил)пиримидина (**2**), 1.2 ммоль соответствующей (гет)арилборной кислоты **3а–е**, 58 мг (5 моль. %) Pd(PPh₃)₄ и 531 мг (2.5 ммоль) K₃PO₄ растворяют в 4 мл 1,4-диоксана. Полученную суспензию кипятят при перемешивании в атмосфере аргона в

течение указанного времени. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток растворяют в 3–5 мл CHCl₃ и выделяют продукт хроматографией на колонке с силикагелем, элюируя смесью EtOAc–гексан, 1:3.

5-[2-(Тиофен-2-ил)-1-бензотиофен-3-ил]пиримидин (4а). Кипятят 17 ч. Выход 259 мг (88%), бежевый порошок, т. пл. 114–116 °С. *t*_R 27.09 мин. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.36 (1H, с, H-2); 8.91 (2H, с, H-4,6); 8.07 (1H, д, *J* = 7.9, H Ar); 7.60 (1H, д, д, *J* = 5.1, *J* = 1.1, H тиенил); 7.50–7.45 (1H, м, H Ar); 7.44–7.36 (2H, м, H Ar); 7.27 (1H, д, д, *J* = 3.7, *J* = 1.1, H тиенил); 7.09 (1H, д, д, *J* = 5.1, *J* = 3.7, H тиенил). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц), δ, м. д.: 158.2; 158.1; 140.0; 137.3; 134.7; 134.1; 129.0; 128.5; 128.3; 127.8; 125.8; 125.7; 125.5; 122.5; 122.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 294 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 65.27; Н 3.55; N 9.44. C₁₆H₁₀N₂S₂. Вычислено, %: С 65.28; Н 3.42; N 9.52.

5-[2-(Тиофен-3-ил)-1-бензотиофен-3-ил]пиримидин (4б). Кипятят 2.5 ч. Выход 268 мг (91 %), бежевый порошок, т. пл. 132–133 °С. *t*_R 27.18 мин. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.29 (1H, с, H-2); 8.84 (2H, с, H-4,6); 8.11–8.04 (1H, м, H Ar); 7.61 (1H, д, д, *J* = 5.0, *J* = 2.8, H тиенил); 7.57 (1H, д, д, *J* = 2.8, *J* = 1.3, H тиенил); 7.52–7.40 (3H, м, H Ar); 6.92 (1H, д, д, *J* = 5.0, *J* = 1.3, H тиенил). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц), δ, м. д.: 157.7; 157.6; 139.6; 137.7; 136.6; 132.9; 129.2; 127.6 (2C); 125.7; 125.6; 125.4; 125.3; 122.5; 122.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 294 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 65.02; Н 3.57; N 9.31. C₁₆H₁₀N₂S₂. Вычислено, %: С 65.28; Н 3.42; N 9.52.

5-(2-Фенил-1-бензотиофен-3-ил)пиримидин (4с). Кипятят 6 ч. Выход 179 мг (62%), белый порошок, т. пл. 138–140 °С. *t*_R 26.71 мин. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц), δ, м. д.: 9.23 (1H, с, H-2); 8.79 (2H, с, H-4,6); 8.15–8.08 (1H, м, H Ar); 7.61–7.54 (1H, м, H Ar); 7.52–7.43 (2H, м, H Ar); 7.42–7.30 (5H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц), δ, м. д.: 157.7; 157.3; 141.8; 139.4; 138.2; 132.6; 129.6; 129.1; 128.9; 128.6; 126.1; 125.4; 125.3; 122.6; 122.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 288 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 74.98; Н 4.06; N 9.74. C₁₈H₁₂N₂S. Вычислено, %: С 74.97; Н 4.19; N 9.71.

4-[3-(Пиримидин-5-ил)-1-бензотиофен-2-ил]-*N,N*-дифениланилин (4д). Кипятят 12 ч. Выход 314 мг (69%), желтый порошок, т. пл. 152–154 °С. *t*_R 63.71 мин. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.23 (1H, с, H-2); 8.81 (2H, с, H-4,6); 8.08 (1H, д, д, *J* = 6.6, *J* = 2.1, H Ar); 7.54–7.49 (1H, м, H Ar); 7.49–7.39 (2H, м, H Ar); 7.34 (4H, м, H Ar); 7.19 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar); 7.15–7.03 (6H, м, H Ar); 6.86 (2H, д, *J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц), δ, м. д.: 157.8; 157.3; 147.7; 146.5; 141.7; 139.6; 137.9; 130.5; 129.7; 129.3; 125.4; 125.3; 125.1 (2C); 125.0; 124.0; 122.5; 122.1; 121.3. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 455 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 79.26; Н 4.73; N 9.23. C₃₀H₂₁N₃S. Вычислено, %: С 79.09; Н 4.65; N 9.22. Найдено, *m/z*: 456.1521 [M+H]⁺. C₃₀H₂₂N₃S. Вычислено, *m/z*: 456.1529.

3-[3-(Пиримидин-5-ил)-1-бензотиофен-2-ил]-9-этил-9*H*-карбазол (4е). Кипятят 4.5 ч. Выход 288 мг (71%), желтый порошок, т. пл. 178–180 °С. *t*_R 53.96 мин.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 9.20 (1H, с, H-2); 8.84 (2H, с, H-4,6); 8.20 (1H, д, $J = 1.6$, H Ar); 8.14–8.09 (2H, м, H Ar); 7.64 (1H, д, $J = 8.3$, H Ar); 7.62–7.58 (2H, м, H Ar); 7.51–7.44 (3H, м, H Ar); 7.34 (1H, д, $J = 8.5$, $J = 1.8$, H Ar); 7.23–7.20 (1H, м, H Ar); 4.44 (2H, к, $J = 7.1$, H Ar); 1.31 (3H, т, $J = 7.1$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц), δ , м. д.: 157.9; 157.1; 143.4; 140.0; 139.5; 139.3; 138.1; 129.5; 127.3; 126.3; 125.3; 125.1; 125.0; 122.9; 122.6; 122.4; 122.1; 121.7 (2C); 120.6; 119.2; 109.5; 109.4; 37.1; 13.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 405 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: C 77.13; H 4.66; N 10.48. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 77.01; H 4.72; N 10.36.

Реакции внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения водорода для соединений 4a,b (общая методика). Раствор 0.5 ммоль соответствующего пиримидина **4a,b** в 5 мл TFA перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем растворитель отгоняют при пониженном давлении, к остатку добавляют раствор 329 мг (1.0 ммоль) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и 112 мг (2.0 ммоль) KOH в 5 мл H_2O . Полученную реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Продукты **5** и **6** выделяют хроматографически на силикагеле, элюент EtOAc–гексан, градиент от 1:2 до чистого EtOAc.

[1]Бензотиено[3,2-*f*]тиено[2',3'-*h*]хиназолин (5). Выход 104 мг (71%), бежевый порошок, т. пл. 253–255 °С. t_{R} 30.73 мин. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 367 (3.54). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 10.71 (1H, с, H-7); 9.53 (1H, с, H-5); 9.14 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 8.43 (1H, д, $J = 5.3$, H-3); 8.35 (1H, д, $J = 8.0$, H-11); 8.20 (1H, д, $J = 5.3$, H-2); 7.77 (1H, д, $J = 7.4$, H-9); 7.70 (1H, т, $J = 7.5$, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц) δ , м. д.: 155.8 (C-7); 155.6 (C-5); 147.8 (C-3b); 139.6 (C-11a,12b); 136.9 (C-3a); 136.8 (C-7b); 135.0 (C-12a); 129.5 (C-2); 127.7 (C-9); 127.4 (C-10); 126.6 (C-7c); 126.2 (C-8); 125.2 (C-3); 125.1 (C-11); 121.7 (C-7a). Найдено, %: C 65.53; H 2.77; N 9.43. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 65.73; H 2.76; N 9.58. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 292 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, m/z : 293.0198 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 293.0202.

[1]Бензотиено[3,2-*f*]тиено[3',2'-*h*]хиназолин (6). Выход 94 мг (64%), светло-коричневый порошок, т. пл. 280–283 °С (т. пл. 280–283 °С 2). t_{R} 31.56 мин. Аналитические и спектральные характеристики соединения совпадают с таковыми образца, полученного ранее другим способом.² Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 10.65 (1H, с, H-2); 9.45 (1H, с, H-4); 9.09 (1H, д, $J = 8.0$, H-8); 8.39 (1H, д, $J = 5.2$, H-11); 8.31 (1H, д, $J = 8.0$, $J = 0.8$, H-5); 8.00 (1H, д, $J = 5.2$, H-10); 7.64–7.72 (2H, м, H-6,7). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц), δ , м. д.: 154.8; 154.2; 146.2; 138.3; 137.3; 135.2; 135.1; 134.8; 134.2; 126.3; 126.0; 125.9; 124.9; 123.9; 123.5; 119.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 292 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: C 65.59; H 2.68; N 9.45. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 65.73; H 2.76; N 9.58. Найдено, m/z : 293.0200 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 293.0202.

Рентгеноструктурный анализ соединения 4c проведен на автоматическом четырехкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 по стандартной процедуре (CuK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при температуре 295(2) К). Кристалл получен медленным упариванием раствора соединения **4c** в хлороформе. Введена эмпирическая поправка на поглощение. Расшифровка и уточнение структур проведено с использованием программного пакета Olex2.¹⁰ Структура расшифрована прямым методом с использованием программы ShelXS¹¹ и уточнена в программе ShelXL¹¹ полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Результаты рентгеноструктурного исследования соединения **4c** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1547526).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ^1H и ^{13}C соединений **5** и **6**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10435).

Список литературы

- (a) Thompson, M. E.; Saris, P.; Djurovich, P. I.; Chen, S. H.-F. WO Patent 2015066244. (b) Hara, T.; Inoue, H.; Takahashi, T.; Hamada, T.; Seo, S. US Patent 2016190479. (c) Yamada, Y.; Inoue, H.; Seo, H.; Takahashi, T. US Patent 2016181550. (d) Jang, J. W.; Jung, H. Y.; Kim, S.-G.; Kim, W. S.; Byun, J. H.; Park, J. H.; Hwang, S. P. WO Patent 2016032150.
- Verbitskiy, E. V.; Slepukhin, P. A.; Valova, M. S.; Cheprakova, E. M.; Schepochkin, A. V.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 8133.
- Verbitskiy, E. V.; Cheprakova, E. M.; Makarova, N. I.; Dorogan, I. V.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I.; Slepukhin, P. A.; Svalova, T. S.; Ivanova, A. V.; Kozitsina, A. N.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1420.
- Verbitskiy, E. V.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *ARKIVOC* **2016**, (iv), 204.
- (a) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2665. (b) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Top Heterocycl. Chem.* **2014**, 37, 1. (c) Mąkosza, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2855.
- Verbitskiy, E. V.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N.; Cheprakova, E. M.; Slepukhin, P. A.; Pervova, M. G.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6612.
- Costa, J. C. S.; Taveira, R. J. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Mendes, A.; Santos, L. M. N. B. F. *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **2016**, 58, 51.
- Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367.
- Verbitskiy, E. V.; Cheprakova, E. M.; Slepukhin, P. A.; Kravchenko, M. A.; Skornyakov, S. N.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 97, 225.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.