

Ю. М. Воловенко, Т. А. Воловненко, А. В. Добрыдnev

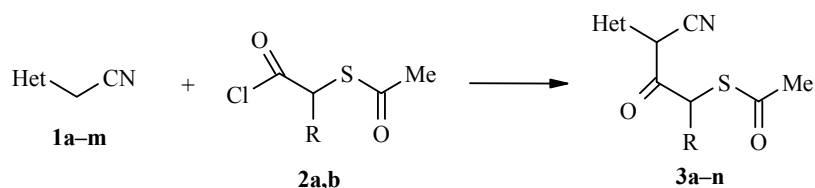
АЦИЛИРОВАНИЕ 2-АЗАГЕТАРИЛАЦЕТОНИТРИЛОВ  
ХЛОРАНГИДРИДАМИ (АЦЕТИЛТИО)УКСУСНОЙ  
И  $\alpha$ -(АЦЕТИЛТИО)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ.  
ПОЛУЧЕНИЕ 5-АМИНО-4-ГЕТАРИЛТИОФЕН-3(2H)-ОНОВ

Ацилированием 2-азагетарилацетонитрилов хлорангидридами (ацетилтио)уксусной и  $\alpha$ -(ацетилтио)пропионовой кислот получены 3-гетарил-2-оксо-3-цианопрпил- и 3-гетарил-1-метил-2-оксо-3-цианопрпилэтантоаты, соответственно, которые при действии на них аминов деацетируются и циклизуются с образованием 5-амино-4-гетарилтиофен-3(2H)-онов.

**Ключевые слова:** 2-азагетарилацетонитрилы, 5-амино-4-гетарилтиофен-3(2H)-оны, хлорангидриды (ацетилтио)уксусной и  $\alpha$ -(ацетилтио)пропионовой кислот, ацилирование.

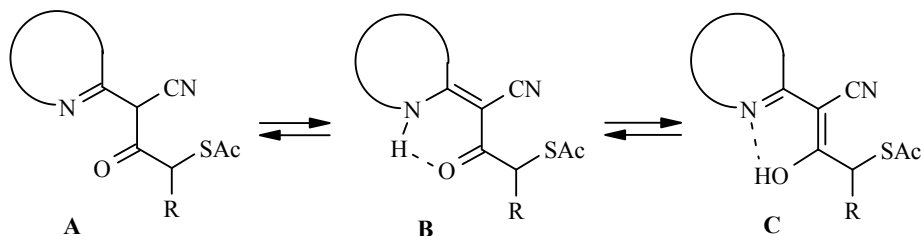
Ранее мы показали [1, 2], что взаимодействие гетарилацетонитрилов с (ацетилтио)ацетилхлоридом (подобно реакциям с ангидридами [3] и хлорангидридами карбоновых кислот [4–7]) приводит к С-ацилированным гетарилацетонитрилам, которые в присутствии оснований деацетируются и самопроизвольно циклизуются в 5-амино-4-гетарилтиофен-3(2H)-оны.

В настоящей работе мы продолжили эти исследования, распространив их на хиначолин-, бензимидазолил- и бензотиазолилацетонитрилы **1a–m** и  $\alpha$ -ацетилмеркаптоацетил- и пропионилхлориды **2a,b**. Реакция проходит в ДМФА при комнатной температуре с образованием соответствующих С-ацилпроизводных **3a–n** с высокими выходами (табл. 1).



**2a, 3a–i** R = H, **2b, 3j–n** R = Me; **1a–i, 3a–j** Het = R<sup>1</sup>-4-оксо-3,4-дигидрохиназол-2-ил, **1j–l, 3k–m** Het = R<sup>2</sup>-(1H-бензимидазол-2-ил), **1m, 3n** Het = бензтиазол-2-ил; **a** R<sup>1</sup> = H, **b,j** R<sup>1</sup> = 6-Me, **c** R<sup>1</sup> = 6,8-Me<sub>2</sub>, **d** R<sup>1</sup> = 6,7-(OMe)<sub>2</sub>, **e** R<sup>1</sup> = 6-F, **f** R<sup>1</sup> = 6-Cl, **g** R<sup>1</sup> = 6-Br, **h** R<sup>1</sup> = 7-Cl, **i** R<sup>1</sup> = 6-I, **k** R<sup>2</sup> = H, **l** R<sup>2</sup> = Me, **m** R<sup>2</sup> = Br

Соединения **3a–n** могут существовать в одной из трех таутомерных форм: **A**, **B** или **C**.



Предложенная структура S-ацилпроизводных **3a–n** подтверждается наличием в ИК спектрах полос поглощения карбонильной группы хиназолонного цикла при  $1700\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  (соединения **3a–j**) и полосы сопряженной карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  ацильного фрагмента при  $1650\text{ см}^{-1}$  (соединения **3a–n**), участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи (ВМВС). Интенсивная полоса поглощения сопряженной нитрильной группы наблюдается при  $2200\text{--}2180\text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области  $3180\text{--}3150\text{ см}^{-1}$  обусловлено связями NH хиназолонного ядра (соединения **3a–j**). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a–i**, записанных в  $\text{DMSO-d}_6$ , в области 7.34–8.23 м. д. присутствуют сигналы ароматических протонов хиназолонного ядра, в области 2.39–2.40 м. д. наблюдается трехпротонный синглет S-ацетильной группы и двухпротонный синглет метиленовой группы в области 4.11–4.14 м. д. В слабом поле наблюдаются сигналы двух обменивающихся с  $\text{D}_2\text{O}$  протонов: при 12.33–12.39 – протона NH в положении 3 хиназолон и при 13.32–14.12 м. д. – хелатированного протона при атоме азота в положении 1 молекулы. Хелатированный протон NH претерпевает сильное дезэкранирующее воздействие карбонильной группы и гетероциклического ядра, и поэтому его сигнал наблюдается в самом слабом поле. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3j–n** примечательными являются: трехпротонный синглет S-ацетильной группы при 2.32–2.35 м. д., дублет сигнала метильной группы, связанной с метиновым протоном, при 1.45–1.48 и квартет сигнала метинового протона при 4.71–4.74 м. д., а также сигнал хелатированного протона NH в области 12.85–13.55 м. д. На основании изложенного выше, мы считаем, что соединения в растворе существуют в NH-таутомерной форме **B** с ВМВС. Этот вывод совпадает с литературными данными для подобных соединений [7].

S-Ацетилпроизводные **3a–i,k,l** при действии основания (аммиак, диметиламин или пиперидин) легко дезацетируются с образованием реакционноспособных  $\gamma$ -меркаптонитрилов, которые выделить не удастся, так как происходит внутримолекулярное присоединение меркаптогруппы к нитрильной и образуются 5-аминотиофен-3(2H)-оны **4a–k**.

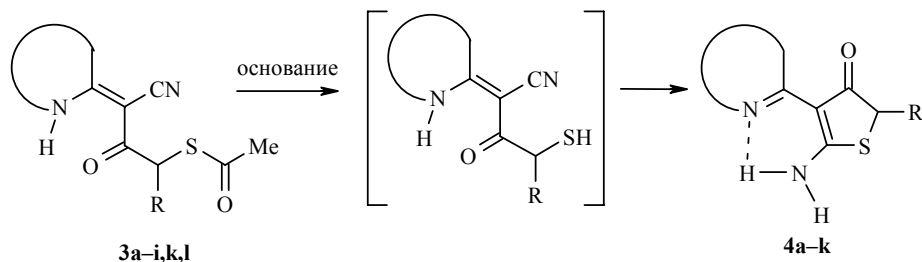
## Характеристики соединений 3а–п и 4а–к

Со-единение	Название соединения	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С *	Выход, %
			N	S		
1	2	3	4	5	6	7
<b>3a</b>	3-(4-Оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	<u>14.02</u> 13.95	<u>10.61</u> 10.64	>300	85
<b>3b</b>	3-(6-Метил-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>13.37</u> 13.33	<u>9.99</u> 10.17	293	83
<b>3c</b>	3-(6,8-Диметил-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.83</u> 12.76	<u>10.01</u> 9.74	>300	85
<b>3d</b>	3-(6,7-Диметокси-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	<u>11.59</u> 11.63	<u>8.90</u> 8.87	298	81
<b>3e</b>	3-(6-Фтор-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>13.18</u> 13.16	<u>10.10</u> 10.04	286	78
<b>3f</b>	3-(6-Хлор-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.54</u> 12.51	<u>9.52</u> 9.55	273	83
<b>3g</b>	3-(6-Бром-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>11.10</u> 11.05	<u>8.44</u> 8.43	286	81
<b>3h</b>	3-(7-Хлор-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.52</u> 12.51	<u>9.55</u> 9.55	284	78
<b>3i</b>	3-(6-Иод-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> IN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>10.01</u> 9.84	<u>7.55</u> 7.51	294	79
<b>3j</b>	1-Метил-3-(6-метил-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.82</u> 12.76	<u>9.77</u> 9.73	146	80
<b>3k</b>	1-Метил-3-(1Н-бензо[ <i>d</i> ]имидазол-2-ил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>14.67</u> 14.62	<u>11.18</u> 11.16	224	75
<b>3l</b>	1-Метил-3-(1-метил-1Н-бензо[ <i>d</i> ]имидазол-2-ил)-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>14.00</u> 13.94	<u>10.70</u> 10.64	202	85
<b>3m</b>	3-(1-Бензил-1Н-бензо[ <i>d</i> ]имидазол-2-ил)-1-метил-2-оксо-3-цианопропилэтантiaoат	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>11.22</u> 11.13	<u>8.51</u> 8.49	152	82
<b>3n</b>	3-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-1-метил-2-оксо-3-цианоэтантiaoат	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>9.22</u> 9.20	<u>21.10</u> 21.07	222	84
<b>4a</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-4(3Н)-хиназолинон	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>16.24</u> 16.21	<u>12.37</u> 12.37	>300	82
<b>4b</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-6-метил-4(3Н)-хиназолинон	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>15.41</u> 15.37	<u>11.76</u> 11.73	>300	85
<b>4c</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-6,8-диметил-4(3Н)-хиназолинон	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	<u>14.65</u> 14.62	<u>11.09</u> 11.16	>300	79

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
<b>4d</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-6,7-диметокси-4(3H)-хиназолинон	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	$\frac{13.19}{13.16}$	$\frac{10.07}{10.04}$	>300	75
<b>4e</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-6-фтор-4(3H)-хиназолинон	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	$\frac{15.34}{15.50}$	$\frac{11.55}{11.56}$	>300	80
<b>4f</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-6-хлор-4(3H)-хиназолинон	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	$\frac{14.45}{14.31}$	$\frac{10.97}{10.92}$	>300	78
<b>4g</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-6-бром-4(3H)-хиназолинон	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	$\frac{12.46}{12.43}$	$\frac{9.51}{9.48}$	>300	67
<b>4h</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-7-хлор-4(3H)-хиназолинон	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	$\frac{14.29}{14.31}$	$\frac{10.91}{10.92}$	>300	82
<b>4i</b>	2-(2-Амино-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-6-иод-4(3H)-хиназолинон	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> IN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	$\frac{10.93}{10.91}$	$\frac{8.33}{8.32}$	>300	78
<b>4j</b>	2-(2-Амино-5-метил-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)бензимидазол	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	$\frac{17.22}{17.13}$	$\frac{13.15}{13.07}$	215	75
<b>4k</b>	2-(2-Амино-5-метил-4-оксо-4,5-дигидро-3-тиенил)-1-метилбензимидазол	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OS	$\frac{16.19}{16.20}$	$\frac{12.37}{12.36}$	>300	80

\* Растворители для перекристаллизации: ДМФА (соединения **3a-i** и **4a-i**), *n*-BuOH (соединения **3j**, **4j,k**) и *i*-PrOH (соединения **3k-n**).



В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **4a-k** сигналы протонов аминогруппы наблюдаются в виде двух однопротонных синглетов в области 8.70–10.11 и 9.06–10.57 м. д., что обусловлено неэквивалентностью протонов аминогруппы из-за наличия ВМВС. Эти сигналы исчезают при добавлении D<sub>2</sub>O. Протоны метиленовой группы тиофенового цикла дают двухпротонный синглет в области 3.94–3.98 м. д. (для соединений **4a-i**), а для соединений **4j,k** характерными являются: дублет сигнала метильной группы при 1.53 (*J* = 6.8 и *J* = 7.2 Гц) и квартет метинового протона при 4.08 м. д. В самом слабом поле, в области 12.20–12.43 м. д., поглощает протон N–H хиназолинового цикла (соединения **4a-i**). В ИК спектрах полученных соединений отсутствует поглощение нитрильной группы в области 2200–2180 см<sup>-1</sup>, но наблюдаются две полосы поглощения, обусловленные

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 3а–п и 4а–к

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
3а	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.13 (2H, с, CH $_2$ ), 7.45 (1H, м, H-6), 7.83 (2H, м, H-7,8), 8.03 (1H, д, $J=7.6$ , H-5), 12.49 (1H, с, NH), 13.33 (1H, с, NH)
3б	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 2.42 (3H, с, CH $_3$ ), 4.12 (2H, с, CH $_2$ ), 7.66 (1H, д, $J=8.0$ , H-7), 7.73 (1H, д, $J=8.8$ , H-8), 7.82 (1H, с, H-5), 12.42 (1H, с, NH), 13.31 (1H, с, NH)
3с	2.37 (3H, с, CH $_3$ ), 2.38 (3H, с, CH $_3$ ), 2.40 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.14 (2H, с, CH $_2$ ), 7.55 (1H, с, H-7), 7.68 (1H, с, H-5), 12.33 (1H, с, NH), 14.11 (1H, с, NH)
3д	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 3.85 (3H, с, CH $_3\text{O}$ ), 3.89 (3H, с, CH $_3\text{O}$ ), 4.11 (2H, с, CH $_2$ ), 7.35 (1H, с, H-8), 7.47 (1H, с, H-5), 12.38 (1H, с, NH), 13.22 (1H, с, NH)
3е	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.12 (2H, с, CH $_2$ ), 7.74 (2H, м, H-7,8), 7.90 (1H, с, H-5), 13.22 (1H, с, NH), NH – обмен с водой
3ф	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.13 (2H, с, CH $_2$ ), 7.85 (2H, м, H-7,8), 7.94 (1H, с, H-5), 13.48 (1H, с, NH), NH – обмен с водой
3г	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.12 (2H, с, CH $_2$ ), 7.78 (1H, м, H-8), 7.97 (1H, м, H-7), 8.06 (1H, с, H-5), 13.45 (1H, с, NH), NH – обмен с водой
3h	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.12 (2H, с, CH $_2$ ), 7.47 (1H, д, $J=8$ , H-5), 7.90 (1H, с, H-8), 8.01 (1H, д, $J=6.8$ , H-6), 13.40 (1H, с, NH), NH – обмен с водой
3и	2.39 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.12 (2H, с, CH $_2$ ), 7.62 (1H, д, $J=8.8$ , H-8), 8.09 (1H, д, $J=8.4$ , H-7), 8.23 (1H, с, H-5), 13.42 (1H, с, NH), NH – обмен с водой
3j	1.46 (3H, д, $J=6.8$ , CH $_3$ ), 2.35 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 2.43 (3H, с, CH $_3$ ), 4.73 (1H, кв, $J=6.8$ , CH), 7.58 (1H, д, $J=8.4$ , H-7), 7.74 (1H, д, $J=8.4$ , H-8), 7.82 (1H, с, H-5), 12.33 (1H, с, NH), 13.48 (1H, с, NH)
3к	1.47 (3H, д, $J=6.8$ , CH $_3$ ), 2.34 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.71 (1H, кв, $J=6.8$ , CH), 7.21 (2H, т, $J=7.2$ , H-5,6), 7.50 (2H, д, $J=6.8$ , H-4,7), 12.85 (2H, с, 1-NH, 3-NH)
3л	1.47 (3H, д, $J=6.8$ , CH $_3$ ), 2.35 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 3.96 (3H, с, NCH $_3$ ), 4.85 (1H, кв, $J=6.8$ , CH), 7.33 (2H, т, $J=7.2$ , H-5,6), 7.63 (2H, д, $J=7.6$ , H-4,7), 13.34 (1H, с, NH)
3m	1.47 (3H, д, $J=6.8$ , CH $_3$ ), 2.32 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.79 (1H, кв, $J=6.8$ , CH), 5.83 (2H, с, CH $_2\text{Ph}$ ), 7.47 (1H, д, $J=7.6$ , H-4(7)), 7.71 (1H, д, $J=7.6$ , H-7(4)), 7.20–7.35 (7H, м, CH $_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 5,6-Het)
3n	1.47 (3H, д, $J=6.8$ , CH $_3$ ), 2.35 (3H, с, SCOC $\text{H}_3$ ), 4.75 (1H, кв, $J=6.8$ , CH), 7.31 (1H, т, $J=7.2$ , H-5), 7.45 (1H, т, $J=7.6$ , H-6), 7.67 (1H, д, $J=6.0$ , H-4), 7.89 (1H, д, $J=7.6$ , H-7), 13.55 (1H, с, NH)
4а	3.93 (2H, с, CH $_2$ ), 7.36 (1H, т, $J=6.8$ , H-6), 7.71–7.72 (2H, м, H-7,8), 8.02 (1H, д, $J=7.6$ , H-5), 9.99 (1H, с, NH $_2$ ), 10.55 (1H, с, NH $_2$ ), 12.30 (1H, с, NH)
4б	2.41 (3H, с, CH $_3$ ), 3.97 (2H, с, CH $_2$ ), 7.59 (1H, д, $J=8$ , H-7), 7.67 (1H, д, $J=8.8$ , H-8), 7.85 (1H, с, H-5), 9.99 (1H, с, NH $_2$ ), 10.57 (1H, с, NH $_2$ ), 12.31 (1H, с, NH)
4с	2.36 (3H, с, CH $_3$ ), 2.39 (3H, с, CH $_3$ ), 3.96 (2H, с, CH $_2$ ), 7.44 (1H, с, H-7), 7.68 (1H, с, H-5), 10.11 (1H, с, NH $_2$ ), 10.48 (1H, с, NH $_2$ ), 12.21 (1H, с, NH)
4д	3.85 (3H, с, OCH $_3$ ), 3.90 (3H, с, OCH $_3$ ), 3.95 (2H, с, CH $_2$ ), 7.35 (1H, с, H-8), 7.37 (1H, с, H-5), 9.93 (1H, с, NH $_2$ ), 10.55 (1H, с, NH $_2$ ), 12.20 (1H, с, NH)
4е	3.96 (2H, с, CH $_2$ ), 7.66 (1H, д, $J=9.2$ , H-8), 7.71 (1H, д, $J=7.6$ , H-7), 9.99 (1H, с, NH $_2$ ), 10.46 (1H, с, NH $_2$ ), 12.41 (1H, с, NH)
4ф	3.97 (2H, с, CH $_2$ ), 7.78 (2H, м, H-7,8), 7.94 (1H, с, H-5), 9.95 (1H, с, NH $_2$ ), 10.46 (1H, с, NH $_2$ ), 12.43 (1H, с, NH)
4г	3.98 (2H, с, CH $_2$ ), 7.77 (2H, м, H-7,8), 7.91 (1H, с, H-5), 9.98 (1H, с, NH $_2$ ), 10.43 (1H, с, NH $_2$ ), 12.47 (1H, с, NH)
4h	3.99 (2H, с, CH $_2$ ), 7.41 (1H, д, $J=8.4$ , H-6), 7.98 (1H, с, H-8), 8.01 (1H, д, $J=8.4$ , H-5), 10.05 (1H, с, NH $_2$ ), 10.50 (1H, с, NH $_2$ ), 12.39 (1H, с, NH)
4и	3.98 (2H, с, CH $_2$ ), 7.84 (2H, м, H-7,8), 7.97 (1H, с, H-5), 9.99 (1H, с, NH $_2$ ), 10.56 (1H, с, NH $_2$ ), 12.49 (1H, с, NH)
4j	1.53 (3H, д, $J=6.8$ , 5-CH $_3$ тиоф.), 4.08 (1H, м, H-5 тиоф.), 7.12 (2H, т, $J=6.8$ , H-5,6), 7.52–7.59 (2H, д, $J=6.8$ , H-4,7), 9.55 (1H, с, NH $_2$ ), 10.07 (1H, с, NH $_2$ ), 12.02 (1H, с, NH)
4к	1.52 (3H, д, $J=7.2$ , 5-CH $_3$ тиоф.), 3.69 (3H, с, CH $_3$ -бензимида.), 4.01 (1H, м, H-5 тиоф.), 7.21 (2H, т, $J=7.0$ , H-5,6), 7.51 (1H, д, $J=6.8$ , H-7), 7.57 (1H, д, $J=7.2$ , H-4), 8.70 (1H, с, NH $_2$ ), 9.05 (1H, с, NH $_2$ )

валентными колебаниями первичной аминогруппы: в области 3340–3330 (асимметричные колебания) и 3260–3250  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные колебания). Поглощение карбонильной группы в ИК спектрах данных соединений не наблюдается, что характерно для соединений с  $\beta$ -енаминокетонным фрагментом [2, 8]. Согласно спектральным данным, соединения **4a–k** полностью существуют в виде аминокетонов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ–метанол, 9:1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  измерены на спектрометре Varian Mercury 400 (400 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на приборе SP 3-300 Pye-Unicam. Температуры плавления измерены на малогабаритном нагревательном столе Voetius с наблюдательным устройством РНМК 05 фирмы VEB Analytik.

**Синтез 3-гетарил-1-*R*-2-оксо-3-цианопропилэтантоатов 3a–п** (общая методика). К раствору 5 ммоль 2-азагетарилацетонитрила **1a–m** в 5 мл ДМФА добавляют при комнатной температуре (25 °С) 5.5 ммоль хлорангидрида (ацетилтио)уксусной кислоты **2a** или  $\alpha$ -(ацетилтио)пропионовой кислоты **2b** соответственно. Реакционную смесь оставляют на 24 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают.

**Синтез 5-амино-4-гетарилтиофен-3(2H)-онов 4a–k** (общая методика). К раствору 5 ммоль соответствующего соединения **3a–i,k,l** в 5 мл ДМФА добавляют 10 ммоль основания (аммиак, диэтиламин или пиперидин) и оставляют при температуре 30–40 °С на 24 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. М. Воловенко, Т. А. Воловненко, *ХТС*, 556 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 488 (2006)].
2. Ю. М. Воловенко, Т. А. Воловненко, А. В. Добрыднєв, *ХТС*, 680 (2006).
3. Ю. М. Воловенко, Г. Г. Дубинина, Т. В. Шокол, Ф. С. Бабичев, *ДАН Украины*, № 10, 126 (1994).
4. Ф. С. Бабичев, Ю. М. Воловенко, А. А. Олейник, *ХТС*, 1515 (1977). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **13**, 1211 (1977)].
5. Ю. М. Воловенко, А. Г. Немазаний, В. А. Шевченко, Ф. С. Бабичев, *ДАН УССР*, № 9, 27 (1983).
6. Ю. М. Воловенко, Г. П. Кутров, В. Н. Сидоренко, Ф. С. Бабичев, *ДАН УССР*, № 10, 38 (1983).
7. Ю. М. Воловенко, О. В. Хиля, Т. А. Воловненко, А. В. Туров, *Докл. НАН Украины*, № 4, 128 (2003).
8. Ю. М. Воловенко, Т. А. Воловненко, А. В. Твердохлебов, И. Г. Рябоконе, *ЖОрХ*, **37**, 1389 (2001).

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина  
e-mail: tavolov@univ.kiev.ua

Поступило 28.09.2004  
После доработки 09.07.2006