

В. Д. Дяченко, Р. П. Ткачев, А. Н. Чернега^а

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 1,3-БУТАДИЕНТИОЛАТОВ

Конденсацией производных этоксиметиленцианоуксусной кислоты с цианотиоацетамидом при основном катализе получены бутадиентиолаты и меркаптопиридины. Бутадиентиолаты при взаимодействии с алкилгалогенидами циклизируются в алкилтиопиридины, а реакция их с фенацилбромидом приводит к замещенному тиазолу.

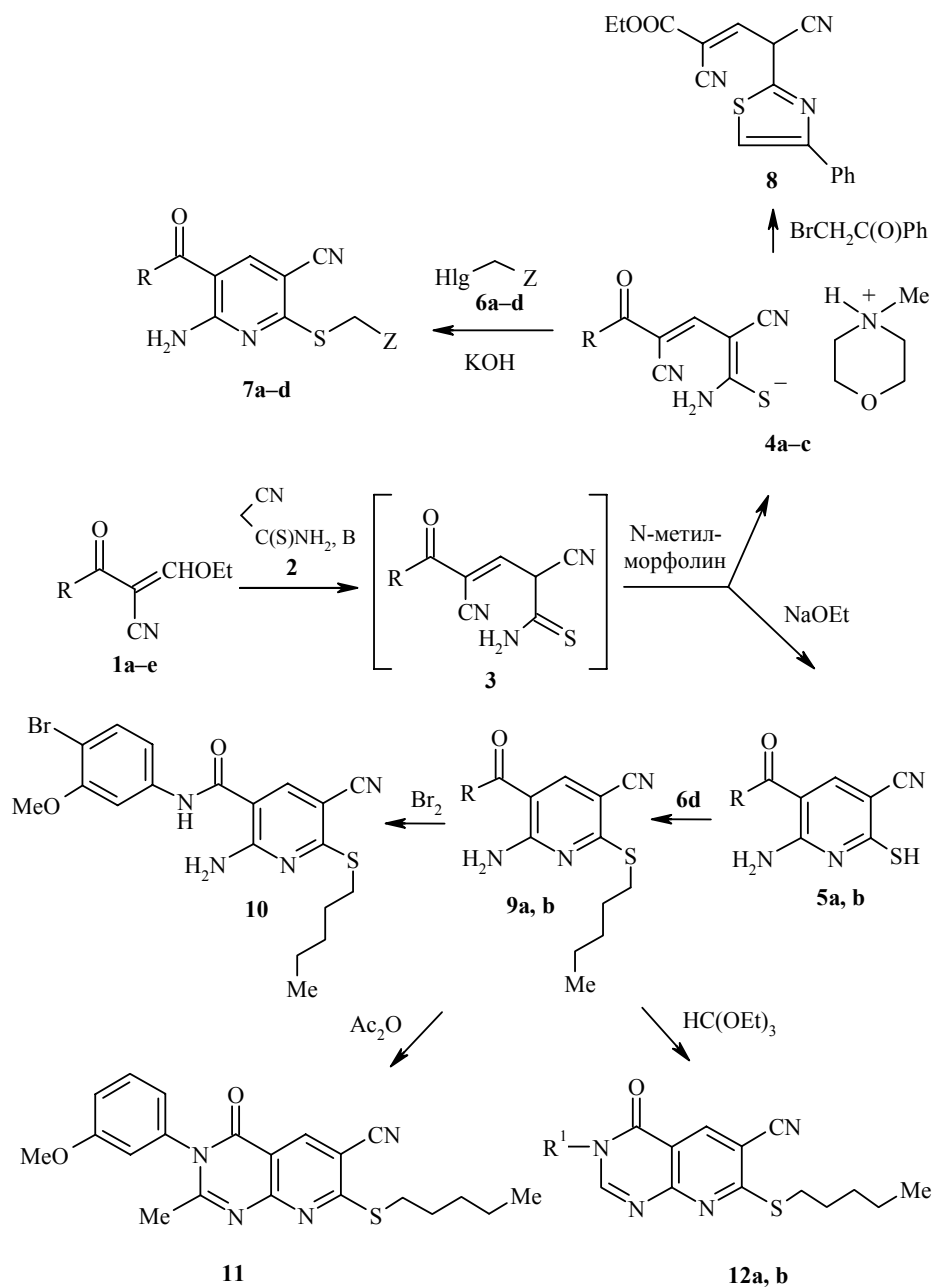
Ключевые слова: 1,3-бутадиентиолаты, никотинамид, пиридо[2,3-*d*]пиримидин, производные этоксиметиленцианоуксусной кислоты, тиазол, РСА.

Нами разработан синтез замещенных 1,3-бутадиентиолатов реакцией нуклеофильного винильного замещения (S_NVin) и показано их применение для получения замещенных гетероциклов – пиридинов и тиенопиридинов [1]. Осуществление такого синтетического подхода основано на способности функционализированных бутадиенов при алкилировании подвергаться также и внутримолекулярной циклизации с участием нитрильной группы.

В настоящей работе исследованы новые синтетические возможности 1,3-бутадиентиолатов, полученных при взаимодействии производных этоксиметиленцианоуксусной кислоты **1a–e** с цианотиоацетамидом (**2**) в присутствии основания. Найдено, что продукты реакции S_NVin (**3**), выделить которые не удалось, в присутствии *N*-метилморфолина образуют 1,3-бутадиентиолаты **4a–c**. Отметим, что стабилизация полученных енаминокарбонильных соединений **4a–c** обусловлена прямым полярным донорно-акцепторным сопряжением функциональных групп [2, 3].

Повышение основности среды в данной реакции способствует внутримолекулярной циклизации соединений **3** в меркаптопиридины **5a,b**. Соединения **4** гладко взаимодействуют с алкилгалогенидами **6a–d** с образованием алкилтиопиридинов **7a–d** (табл. 1, 2, экспериментальная часть). Введение в данную реакцию фенацилбромида позволило получить тиазол **8** как результат синтеза Ганча.

На основании спектроскопических данных можно сделать вывод о том, что продукт **8** находится в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров. Так, в ИК спектре присутствуют 3 полосы поглощения валентных колебаний нитрильной группы в области 2170, 2188 и 2232 cm^{-1} . В спектре ЯМР 1H наблюдается удвоение сигналов протонов этоксикарбонильной группы и метинового протона (экспериментальная часть). Так как бутадиентиолат **4a** существует в виде одного из π -диастереомеров [1], можно предположить, что в ходе образования тиазола **8** возможно вращение вокруг связи $C_{(3)}-C_{(4)}$ бутадиена и, как следствие, образование равной смеси двух π -диастереомеров.



1a R = EtO, **b** R = α -нафтиламино, **c** R = *o*-MeC₆H₄NH, **d** R = *o*-MeOC₆H₄NH, **e** R = *m*-MeOC₆H₄NH; **4a** R = EtO, **b** R = α -нафтиламино, **c** R = *o*-MeC₆H₄NH; **5, 9 a** R = *o*-MeOC₆H₄NH, **b** R = *m*-MeOC₆H₄NH; **6 a-c** Hal = Br, **a** Z = C(O)Ph, **b** Z = CH=CH₂, **c** Z = CH₂Me; **d** Hal = I, Z = (CH₂)₃Me; **7 a,b** R = EtO, **a** Z = C(O)Ph, **b** Z = (CH₂)₃Me, **c** R = α -нафтиламино, Z = CH=CH₂, **d** R = *o*-MeC₆H₄NH, Z = CH₂Me; **12 a** R¹ = *o*-MeOC₆H₄, **b** R¹ = *m*-MeOC₆H₄; B = N-метилморфолин, NaOEt

Характеристики соединений **4b,c**, **5a,b**, **7a-d** и **9a,b**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
4b	C ₂₂ H ₂₃ N ₅ O ₂ S	<u>62.34</u>	<u>5.65</u>	<u>16.88</u>	328–330	73
		62.69	5.50	16.62		
4c	C ₁₉ H ₂₃ N ₅ O ₂ S	<u>58.98</u>	<u>6.12</u>	<u>18.09</u>	178–180	82
		59.20	6.01	18.17		
5a	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	<u>55.51</u>	<u>3.89</u>	<u>18.42</u>	305–307	90
		55.98	4.03	18.66		
5b	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	<u>55.69</u>	<u>4.25</u>	<u>18.91</u>	172–174	68
		55.98	4.03	18.66		
7a	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₃ S	<u>59.99</u>	<u>4.29</u>	<u>12.27</u>	199–201	74
		59.81	4.43	12.31		
7b	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	<u>57.63</u>	<u>6.74</u>	<u>14.89</u>	105–107	85
		57.31	6.53	14.32		
7c	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ OS	<u>66.57</u>	<u>4.39</u>	<u>15.47</u>	200–202	68
		66.64	4.48	15.55		
7d	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ OS	<u>62.69</u>	<u>5.55</u>	<u>17.23</u>	158–160	70
		62.55	5.56	17.17		
9a	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₂ S	<u>61.49</u>	<u>6.11</u>	<u>15.34</u>	140–142	85
		61.60	5.99	15.12		
9b	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₂ S	<u>61.45</u>	<u>5.88</u>	<u>15.02</u>	153–155	81
		61.60	5.99	15.12		

Пиридинтиолы **5** при взаимодействии с амилиодидом образуют сульфиды **9**, изучение химических свойств которых показало, что они способны претерпевать различные химические трансформации. В частности, они бромруются бромом по бензольному ядру с образованием производного **10**. При кипячении в уксусном ангидриде получен 2-метилпиридо[2,3-*d*]-пиримидин **11**, а в реакции с триэтилортоформиатом (ср. [4]) образуются 2-незамещенные пиридо[2,3-*d*]пиримидины **12a,b**.

Для однозначного установления региоселективности циклизации олефина **3**, а также пути алкилирования полученных тиолов проведено рентгеноструктурное исследование 6-амино-5-(*o*-метоксифенилкарбамоил)-2-пентилтио-3-цианопиридина (**9a**). Общий вид молекулы **9a** приведен на рисунке, основные длины связей и валентные углы показаны в табл. 3. Атомы N₍₂₎ и N₍₄₎ имеют плоскотригональную конфигурацию связей (сумма валентных углов 359.8 и 360.0°). Группа N₍₂₎H₂ практически копланарна кольцу N₍₁₎C₍₁₋₅₎ (соответствующий двугранный угол лишь 3.6°), что благоприятно для эффективного сопряжения между неподеленной электронной парой атома N₍₂₎ и пиридиновой π-системой. Конформация молекулы допускает также *n*(N₍₄₎)-π(C₍₆₎=O₍₁₎) и *n*(N₍₄₎)-π(C₍₇₋₁₂₎) сопряжение – торсионные углы O₍₁₎C₍₆₎N₍₄₎C₍₇₎ и C₍₆₎N₍₄₎C₍₇₎C₍₈₎ составляют 2.2 и 4.9°.

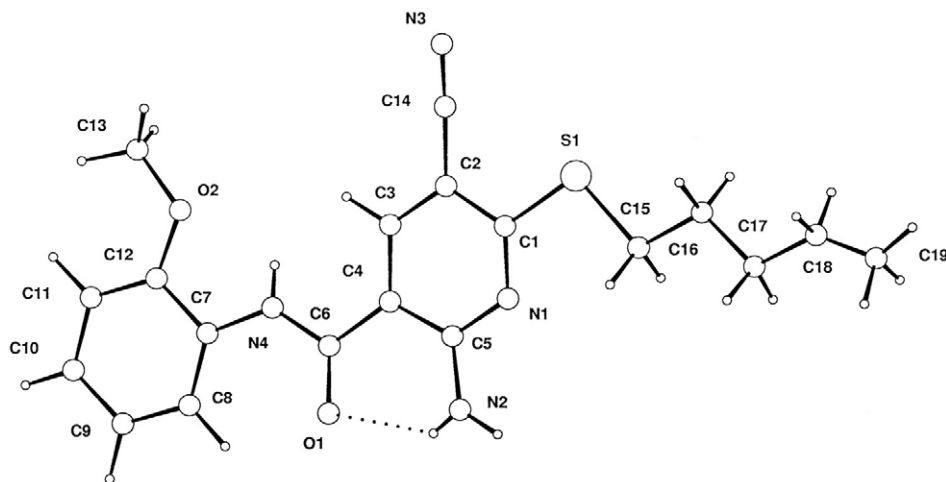
Спектральные характеристики соединений 4b,c, 5a,b, 7a-d и 9a,b

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}			Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)				
	NH_2	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}\equiv\text{N}$	CONH , с или OCH_2 , к	$\text{H}_{(4)}$, с или $-\text{CH}=\text{}$, с	NH_2 , уш. с	Ar или CH_2CH_2 , т	другие сигналы
4b	3214, 3336, 3446	1666	2202, 2232	10.22	8.57	7.63	7.55–6.92 (7H, м)	3.85 (4H, м, CH_2OCH_2); 3.28 (4H, м, CH_2NCH_2); 2.79 (3H, с, CH_3)
4c	3256, 3312, 3430	1648	2180, 2196	9.10	8.68	7.93	7.92–6.94 (4H, м)	3.76 (4H, м, CH_2OCH_2); 3.09 (4H, м, CH_2NCH_2); 2.75 (3H, с, CH_3); 2.28 (3H, с, ArCH_3)
5a	3336, 3364	1650	2208	8.98	8.34	7.31	7.67 (1H, д, $J = 7.1$), 7.07–6.87 (3H, м)	11.62 (1H, с, SH); 3.85 (3H, с, OCH_3)
5b	3294, 3356	1658	2208	9.62	8.02	7.33	7.34 (1H, с), 7.22 (1H, д, $J = 7.5$), 7.12 (1H, д, д), 6.54 (1H, д, $J = 8.0$)	3.75 (3H, с, OCH_3)*
7a	3322, 3428	1696	2206	4.29 ($J = 7.1$)	8.17	7.69	1.36 ($J = 7.1$)	8.07 (2H, д, $J = 7.9$, C_6H_5); 7.60 (2H, д, д, C_6H_5); 7.53 (1H, д, д, $J = 7.0$, C_6H_5); 4.89 (2H, с, SCH_2)

7b	3238, 3378	1694	2208	4.30 ($J = 7.1$)	8.14	7.99	1.38 ($J = 7.1$)	3.22 (2H, т, $J = 7.0$, SCH ₂); 1.65 (2H, м, SCH ₂ CH ₂); 1.41 (4H, м, SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂); 0.94 (3H, т, $J = 7.0$, CH ₃)
7c	3234, 3320	1664	2222	10.28	8.62	7.78	8.10–7.47 (7H, м)	5.93 (1H, м, CH=); 5.39 (1H, д, $J_{trans} = 18.6$, =CH ₂); 5.13 (1H, д, $J_{cis} = 8.3$, =CH ₂); 3.92 (2H, д, $J = 6.7$, SCH ₂)
7d	3360, 3450	1656	2210	9.69	8.42	7.88	7.23 (1H, д, $J = 7.1$), 7.22 (1H, д), 7.17 (1H, д. д, $J = 7.2$), 7.13 (1H, д. д, $J = 7.1$)	3.18 (2H, т, $J = 7.0$, SCH ₂); 2.22 (3H, с, ArCH ₃); 1.72 (2H, м, SCH ₂ CH ₂); 1.05 (3H, т, $J = 7.3$, S(CH ₂) ₂ CH ₃)
9a	3328, 3418	1648	2214	9.28	8.36	7.84	7.59 (1H, д, $J = 7.8$), 7.09 (1H, д. д, $J = 7.2$), 6.94 (1H, д, $J = 7.2$), 6.87 (1H, д. д)	3.82 (3H, с, OCH ₃); 3.17 (2H, т, $J = 7.1$, SCH ₂); 1.66 (2H, м, SCH ₂ CH ₂); 1.37 (4H, м, SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂); 0.90 (3H, т, $J = 6.9$, S(CH ₂) ₄ CH ₃)
9b	3280, 3388, 3440	1658	2214	9.91	8.41	7.92	7.36 (1H, с), 7.24 (1H, д, $J = 7.6$), 7.16 (1H, д. д), 6.59 (1H, д, $J = 8.0$)	3.78 (3H, с, OCH ₃); 3.24 (2H, т, $J = 7.1$, SCH ₂); 1.65 (2H, м, SCH ₂ CH ₂); 1.41 (4H, м, SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂); 0.93 (3H, т, $J = 6.7$, S(CH ₂) ₄ CH ₃)

* Сигнал протона группы SH не проявляется, вероятно, вследствие быстрого обмена протонами с молекулами воды.

В результате этих электронных взаимодействий связи $N_{(2)}-C_{(5)}$ 1.338(11), $N_{(4)}-C_{(6)}$ 1.360(10), $N_{(4)}-C_{(7)}$ 1.402(11) Å заметно укорочены по сравнению со стандартным для чисто одинарных связей $N(sp^2)-C(sp^2)$ значением 1.45 Å [5]. Особенностью строения молекулы **9a** является наличие весьма прочной ("усиленной резонансом" [6]) внутримолекулярной водородной связи, $N_{(2)}-H_{(21)}\cdots O_{(1)}$ ($N_{(2)}-H_{(21)}$ 0.70(10), $N_{(2)}\cdots O_{(1)}$ 2.662(8), $O_{(1)}\cdots H_{(3)}$ 2.09(9) Å, $\angle N_{(2)}H_{(21)}O_{(1)}$ 133(6)°, замыкающей шестичленный цикл $O_{(1)}C_{(6)}C_{(4)}C_{(5)}N_{(2)}H_{(21)}$. Отметим, что среднестатистическое расстояние $N\cdots O$ для связей Н типа $N-H\cdots O$ составляет 2.89 Å [7].



Общий вид молекулы соединения **9a** с нумерацией атомов

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей (Å) и валентные углы (град.) в молекуле **9a**

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
$S_{(1)}-C_{(1)}$	1.763(8)	$C_{(1)}-S_{(1)}-C_{(15)}$	103.0(4)
$S_{(1)}-C_{(15)}$	1.815(8)	$C_{(1)}-N_{(1)}-C_{(5)}$	118.3(7)
$N_{(1)}-C_{(1)}$	1.320(8)	$C_{(6)}-N_{(4)}-C_{(7)}$	130.0(8)
$N_{(1)}-C_{(5)}$	1.350(10)	$O_{(1)}-C_{(6)}-N_{(4)}$	120.2(9)
$N_{(2)}-C_{(5)}$	1.338(11)	$O_{(1)}-C_{(6)}-C_{(4)}$	123.0(8)
$N_{(4)}-C_{(6)}$	1.360(10)		
$N_{(4)}-C_{(7)}$	1.402(11)		
$C_{(6)}-O_{(1)}$	1.222(8)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определяли на столике Кофлера. ИК спектры получали на приборе ИКС-40 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР 1H записывали на спектрометре Gemini-200 (199 МГц) в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записывали на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон–гексан, 3:5, проявитель пары иода.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 9a с линейными размерами 0.14×0.37×0.49 мм проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK α -излучение, отношение скоростей сканирования $2\theta/\omega = 1.2$, $\theta_{\max} = 27^\circ$, сегмент сферы $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 8$, $-29 \leq l \leq 29$). Всего было собрано 4858 отражений, из которых 4243 являются симметрически независимыми ($R_{\text{int}} = 0.018$). Кристаллы соединения **9a** моноклинные, $a = 12.962(5)$, $b = 6.777(2)$, $c = 23.015(8)$ Å, $\beta = 105.84(3)^\circ$, $V = 1944.8(1.1)$ Å³, $M = 370.47$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.265$ г/см³, $\mu = 1.78$ см⁻¹, $F(000) = 784.56$, пространственная группа $P2_1/c$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплексов программ CRYSTALS [8]. В уточнении использовано 1229 отражений с $I > 3(I)$ (244 уточняемых параметра, число отражений на параметр 5.0). Около половины атомов водорода удалось выявить из разностного синтеза электронной плотности, положения остальных были рассчитаны. Атомы Н при атомах N₍₂₎ и N₍₄₎ были уточнены изотропно, остальные атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Учет поглощения в кристалле выполнен с помощью метода азимутального сканирования [9]. При уточнении использована весовая схема $w = 1/[0.01Fo^2 + 12.0\sigma(Fo)]^2 + 1.0$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0.068$ и $R_w = 0.066$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.26 и -0.33 е/Å³. Координаты неводородных атомов могут быть получены у авторов.

1-Амино-2,4-дициано-4-этоксикарбонил-1,3-бутадиен-1-тиолат N-метилморфолина (4a) охарактеризован в работе [1].

1-Амино-4-арилкарбамоил-2,4-дициано-1,3-бутадиен-1-тиолаты N-метилморфолина 4b,c. К суспензии 1.00 г (10 ммоль) цианогиоацетамида **2** в 15 мл этанола при 20 °С прибавляют 2.20 мл (20 ммоль) N-метилморфолина и перемешивают до образования раствора (5 мин). Затем к реакционной смеси прибавляют 10 ммоль соответствующего этоксиметиленпроизводного цианоуксусной кислоты **1b,c** и перемешивают ее еще 10 мин. При этом происходит потемнение раствора и образование осадка. Смесь оставляют на 1 сут. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном (табл. 1, 2).

Нитрилы 6-амино-5-арилкарбамоил-2-меркаптониотиновых кислот 5a,b получают аналогично солям **4** из олефинов **1d,e**, используя в качестве основания 0.68 г (10 ммоль) этилата натрия (табл. 1, 2).

Нитрилы 6-амино-5-арилкарбамоил(этоксикарбонил)-2-(Z-метилтио)ниотиновых кислот 7a-d и 9a,b (общая методика). К суспензии 5 ммоль соли **4** или меркаптопиридина **5** в 10 мл ДМФА добавляют 2.80 мл (5 ммоль) 10% водного раствора КОН. К образовавшемуся раствору прибавляют 5 ммоль соответствующего алкилгалогенида **6**. Смесь самопроизвольно разогревается до 40–45 °С, ее перемешивают в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном (табл. 1, 2). Масс-спектр соединения **7d**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 [M]⁺ (32), 220 (100), 178 (70), 107 (98).

2-(1,3-Дициано-3-этоксикарбонилпроп-2-ен)-4-фенилтиазол (8). К раствору 3.24 г (10 ммоль) соли **4a** в 5 мл ДМФА прибавляют 1.99 г (10 ммоль) фенацилбромида и перемешивают реакционную смесь 1 ч. Образовавшийся осадок выделяют, промывают этанолом и гексаном. Выход 2.55 г (79%). Т. пл. 183–185 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1684, 1698 (C=O), 2170, 2188, 2232 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 8.18 (1H, с, H₍₅₎ тиазола); 7.86 и 7.78 (1H, оба д, $J = 7.0$, =CH–); 7.73–7.38 (5H, м, C₆H₅); 4.38 и 4.13 (2H, оба к, $J = 7.1$, CH₂CH₃); 4.07 (1H, д, $J = 7.0$, CHCN); 1.40 и 1.27 (3H, оба т, $J = 7.1$, CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 322 [M⁺–1] (80), 276 (100), 250 (80), 134 (40), 102 (25), 82 (28), 73 (28), 44 (30). Найдено, %: С 63.37; Н 3.94; N 13.14. C₁₇H₁₃N₃O₂S. Вычислено, %: С 63.14; Н 4.05; N 12.99.

Нитрил 6-амино-3-(4-бром-3-метоксифенилкарбамоил)-2-пентилтионикотиновой кислоты (10). К раствору 3.71 г (10 ммоль) пиридина **9b** в 15 мл ДМФА при перемешивании добавляют по каплям 0.515 мл (10 ммоль) Br₂, после чего перемешивают 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Выход 3.99 г (89%). Т. пл. 205–207 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1664 (C=O), 2216 (C≡N), 3178, 3326, 3384 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 10.03 (1H, с, CONH); 8.38 (1H, с, H₍₄₎); 7.89 (2H, уш. с, NH₂); 7.52 (1H, с, H_{аром}); 7.37 (1H, д, $J = 8.7$, H_{аром}); 7.21 (1H, д, $J = 8.7$, H_{аром}); 3.85 (3H, с, OCH₃); 3.20 (2H, т, $J = 7.1$, SCH₂); 1.68 (2H, м, SCH₂CH₂); 1.38 (4H, м, SCH₂CH₂CH₂CH₂); 0.90 (3H, т, $J = 6.9$, S(CH₂)₄CH₃). Найдено, %: С 50.93; Н 4.63; N 12.31. C₁₉H₂₁BrN₄O₂S. Вычислено, %: С 50.78; Н 4.71; N 12.47.

2-Метил-3-(3-метоксифенил)-7-пентилтио-6-цианопиридо[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-он (11). К раствору 1.85 г (5 ммоль) тиола **9b** в 5 мл уксусного ангидрида прибавляют 0.10 мл пиридина и кипятят с обратным холодильником 2 ч. Выдерживают при комнатной температуре 1 сут, образующийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом. Выход 1.72 г (87%). Т. пл. 260–262 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1690 (C=O), 2230 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 8.59 (1H, с, H₍₅₎); 7.44 (1H, д, д, *J*₁ = 8.1, *J*₂ = 7.6, H_{аром}); 7.04 (1H, д, *J* = 8.1, H_{аром}); 6.94 (1H, с, H_{аром}); 6.87 (1H, д, *J* = 7.6, H_{аром}); 3.83 (3H, с, OCH₃); 3.37 (2H, т, *J* = 7.1, SCH₂); 1.78 (2H, м, SCH₂CH₂); 1.41 (4H, м, SCH₂CH₂CH₂CH₂); 1.22 (3H, с, CH₃); 0.93 (3H, т, *J* = 7.0, S(CH₂)₄CH₃). Найдено, %: С 64.09; Н 5.51; N 14.39. C₂₁H₂₂N₄O₂S. Вычислено, %: С 63.93; Н 5.62; N 14.20.

3-Арил-7-пентилтио-6-цианопиридо[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-оны (12a,b). Раствор 1.85 г (5 ммоль) аминопиридина **9a** или **9b** в 1.66 мл (10 ммоль) триэтилортоформиата и 1.42 мл (15 ммоль) уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником 1 ч. Выдерживают при комнатной температуре 1 сут, осадок отфильтровывают, промывают этанолом.

Соединение 12a. Выход 1.37 г (72%). Т. пл. 104–106 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1691 (C=O), 2232 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 8.77 (1H, с, H₍₂₎); 8.41 (1H, с, H₍₅₎); 7.55 (1H, д, *J* = 7.3, H_{аром}); 7.43 (1H, д, *J* = 7.8, H_{аром}); 7.25 (1H, д, *J* = 7.6, H_{аром}); 7.14 (1H, д, д, *J*₁ = .6, *J*₂ = 7.8, H_{аром}); 3.84 (3H, с, OCH₃); 3.41 (2H, т, *J* = 7.1, SCH₂); 1.81 (2H, м, SCH₂CH₂); 1.46 (4H, м, SCH₂CH₂CH₂CH₂); 0.96 (3H, т, *J* = 7.1, S(CH₂)₄CH₃). Найдено, %: С 62.91; Н 5.21; N 14.92. C₂₀H₂₀N₄O₂S. Вычислено, %: С 63.14; Н 5.30; N 14.73.

Соединение 12b. Выход 1.58 г (83%). Т. пл. 116–118 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1702 (C=O), 2230 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 8.73 (1H, с, H₍₂₎); 8.53 (1H, с, H₍₅₎); 7.45 (1H, д, д, *J* = 7.7, H_{аром}); 7.08–7.02 (3H, м, H_{аром}); 3.85 (3H, с, OCH₃); 3.38 (2H, т, *J* = 7.2, SCH₂); 1.79 (2H, м, SCH₂CH₂); 1.44 (4H, м, SCH₂CH₂CH₂CH₂); 0.94 (3H, т, *J* = 7.1, S(CH₂)₄CH₃). Найдено, %: С 63.28; Н 5.15; N 14.51. C₂₀H₂₀N₄O₂S. Вычислено, %: С 63.14; Н 5.30; N 14.73.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Д. Дяченко, Р. П. Ткачев, *ЖОрХ*, **38**, 768 (2002).
2. И. Г. Остроумов, в кн. *Новые достижения в химии карбонильных и гетероциклических соединений*, Сб. науч. тр., Саратов, 2000, с. 167.
3. И. Г. Остроумов, О. В. Епанчина, М. Ю. Григорьева, в кн. *Новые достижения в химии карбонильных и гетероциклических соединений*, Сб. науч. тр., Саратов, 2000, с. 168.
4. В. В. Межеричкий, Е. П. Олехнович, С. М. Лукьянов, Г. Н. Дорофеев, *Ортоэферы в органическом синтезе*, Изд-во Рост. ун-та, 1976.
5. M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta crystallogr.*, **B32**, 3216 (1976).
6. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta crystallogr.*, **B37**, 1363 (1981).
7. V. Bertilasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta crystallogr.*, **B51**, 1004 (1995).
8. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory*, Univ. of Oxford, 1996.
9. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. Scott, F. S. Mathews, *Acta crystallogr.*, **A24**, 351 (1968).

Луганский государственный педагогический
университет им. Тараса Шевченко,
Луганск 91011, Украина
e-mail: dvd_lug@online.lg.ua

Поступило в редакцию 10.12.2002

^aИнститут органической химии НАН
Украины, Киев 02094