

А. Л. Красовский, А. М. Моисеев, В. Г. Ненайденко,  
Е. С. Баленкова

### РЕАКЦИЯ 2-АМИНОТИАЗОЛОВ, ИХ БЕНЗО- И НАФТОПРОИЗВОДНЫХ С $\beta$ -СУЛЬФОНИЛВИНИЛТРИФТОРМЕТИЛДИОЛАМИ

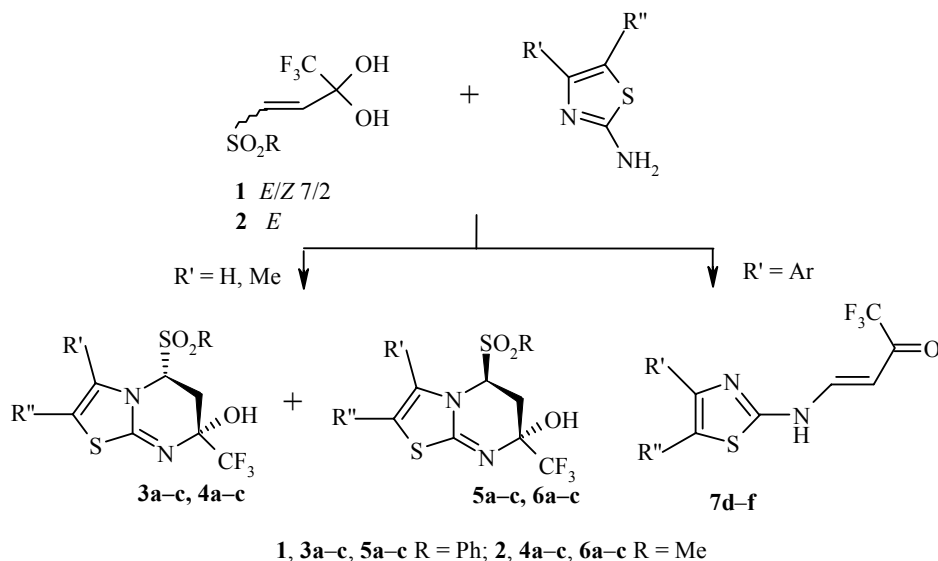
Циклоконденсацией 2-аминотиазолов, их бензо- и нафтоаналогов с  $\beta$ -сульфонилвинилтрифторметилдиолами получен ряд новых  $\text{CF}_3$ -содержащих 6,7-дигидро-5Н-[1,3]-тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов. В случае стерически затрудненных 2-аминотиазолов гетероциклизация не происходит и образуются соответствующие енаминокетоны.

**Ключевые слова:** 2-аминотиазолы, 6,7-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидины,  $\beta$ -сульфонилвинилтрифторметилдиолы, циклоконденсация.

Известны несколько методов синтеза производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина. Так, их кетопроизводные получены конденсацией 2-аминотиазолов с производными  $\beta$ -кетокислот [1, 2]. Соединения второго типа – ониевые соли – синтезированы по двум альтернативным схемам: из 2-меркаптопиримидинов и  $\alpha$ -галогенкетонов [3] и циклоконденсацией  $\alpha$ -амино-тиазолов с  $\beta$ -дикетонами,  $\beta$ -кетальдегидами и их ацеталями [4],  $\beta$ -хлорвинилкетонами и альдегидами [5–7]. Однако до настоящего времени практически не был известен метод синтеза фторсодержащих производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина.

В данной работе исследовано взаимодействие 2-аминотиазолов и их бензо- и нафтопроизводных с  $\beta$ -сульфонилвинилтрифторметилдиолами **1**, **2**. Сульфоны **1**, **2** получены ранее окислением соответствующих легко доступных сульфидов [8]. Нами показано, что сульфоны **1**, **2** легко реагируют с различными нуклеофилами [9, 10], а также вступают в реакции циклоконденсации с 1,3 бинуклеофилами [11].

Оказалось, что при взаимодействии сульфонон **1**, **2** с 2-аминотиазолами в ацетонитриле наряду с ожидаемыми циклоаддуктами – 6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидин-7-олами **3–6** – образуются енаминокетоны **7** (табл. 1). При  $R' = \text{H}$  реакция протекает региоспецифично и стереоселективно: циклоаддукты **3–6** образуются в виде смеси стереоизомеров, с преобладанием изомера с аксиально расположенными сульфонильной и гидроксигруппами, что, по-видимому, обусловлено наличием водородной связи между этими группами. Аналогичная стереохимия наблюдалась нами ранее в циклоаддуктах, полученных при взаимодействии 2-аминотиадиазолов с сульфонами **1**, **2**, что однозначно подтверждается данными РСА [12]. Наличие в положении 4 исходного 2-аминотиазола метильной группы создает значительное стерическое затруднение для сульфонильной группы, в связи с чем происходит стереоспецифическое образование изомеров **3с** или **4с** с аксиально расположенной сульфонильной группой.



Исследование КССВ протонов фрагмента  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$  пиридинового кольца соединений **3–6** и **8** позволяет определить положение в них сульфонильной группы. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3**, **4**, **8** наблюдается ССВ экваториального атома Н-5 с атомами водородов метиленовой группировки Н-6а и Н-6б с константами  $J = 0.9-1.9$  и  $J = 7.5-7.9$  Гц, в спектрах же соединений **5**, **6** присутствует большая КССВ ( $J = 11.7-12.6$  Гц), отвечающая за *акс-акс*-взаимодействие, которое возможно только в случае аксиального расположения атома Н-5.

Т а б л и ц а 1

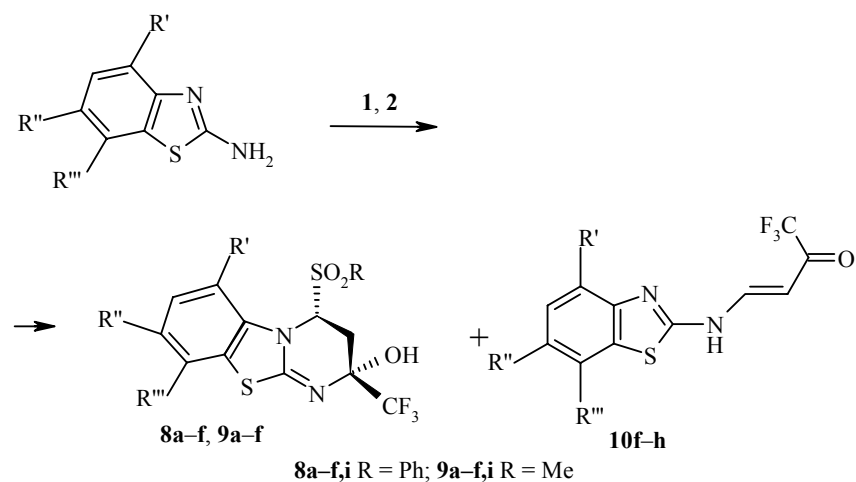
Условия и продукты взаимодействия 2-аминотиазолов с сульфонами 1, 2

R	R'	R''	3–6	3(4) / 5(6)*	7	Т. пл., °С	Выход, %
Ph Me	H	H	<b>3a / 5a</b> <b>4a / 6a</b>	80 / 20 83 / 17	– –	120 176	86 90
Ph Me	H	Me	<b>3b / 5b</b> <b>4b / 6b</b>	83 / 17 84 / 16	– –	Масло 156	84 88
Ph Me	Me	H	<b>3c / 5c</b> <b>4c / 6c</b>	100 / 0 100 / 0	– –	Масло 170	91 92
Ph Me	Ph	H	– –	– –	<b>d</b>	174	85 90
Ph Me	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	– –	– –	<b>e</b>	180	82 87
Ph Me	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	– –	– –	<b>f</b>	185	80 85

\* Соотношение изомеров определено на основании спектров ЯМР  $^1\text{H}$ .

При дальнейшем увеличении стерического объема заместителя R' до арильной группы циклоаддукты **3–6** вообще не образуются – вместо этого

нами были получены с высокими выходами продукты линейного строения – трифторметилсодержащие енаминокетоны **7d–f**.



Т а б л и ц а 2

Условия и продукты взаимодействия 2-амино-1,3-бензотиазолов с сульфонидами **1, 2**

R	R'	R''	R'''	<b>8, 9</b>	<b>10</b>	<b>8(9) / Z-10 / E-10</b>	Т. пл., °С	Выход <b>8(9)+10, %</b>
Ph				<b>8a</b>	–	100 / 0 / 0	190	85
Me	H	MeO	H	<b>9a</b>	–	100 / 0 / 0	192	86
Ph				<b>8b</b>	–	100 / 0 / 0	189	91
Me	H	HO	H	<b>9b</b>	–	100 / 0 / 0	185	94
Ph				<b>8c</b>	–	100 / 0 / 0	192	90
Me	H	Cl	H	<b>9c</b>	–	100 / 0 / 0	194	92
Ph				<b>8d</b>	–	100 / 0 / 0	202	93
Me	H	Br	H	<b>9d</b>	–	100 / 0 / 0	198	95
Ph				<b>8e</b>	–	100 / 0 / 0	196	80
Me	H	Me	H	<b>9e</b>	–	100 / 0 / 0	194	85
Ph				<b>8f</b>	<b>f</b>	81 / 14 / 5	184	73
Me	F	F	H	<b>9f</b>	–	100 / 0**	(131)* 187	78
Ph				–	<b>g</b>	0 / 70 / 30	131–133	79
Me	Me	Me	H	–	<b>g</b>	0 / 70 / 30	131–133	82
Ph				–	<b>h</b>	0 / 74 / 26	140–142	85
Me	Cl	Cl	H	–	<b>h</b>	0 / 74 / 26	140–142	88
Ph				<b>8i</b>	–	100 / 0 / 0	195	90
Me	H	Бензо		<b>9i</b>	–	100 / 0 / 0	215	92

\* Температура плавления **8f (10f)**.

\*\* Продукт **10** был зафиксирован хроматографически.

При взаимодействии различных 1,3-бензотиазол-2-аминов и нафто[2,1-*d*][1,3]тиазол-2-амин с сульфонидами **1, 2** также наблюдается образование как циклоаддуктов **8, 9**, так и продуктов линейного строения **10** (табл. 2).

Однако, если 2-амино-1,3-бензотиазолы содержат сильные электроноакцепторные заместители, например, 6-нитро-1,3-бензотиазол-2-амин, то при комнатной температуре реакция не протекает, а нагревание приводит к осмолению реакционной смеси.

В случае аминобензотиазолов можно более строго охарактеризовать стерические требования, предъявляемые к исходному аминогетероциклу для протекания реакции циклоприсоединения. По-видимому, когда стерический объем заместителя в положении 4 исходного 2-амино-1,3-бензотиазола больше или равен объему атома хлора, образуется исключительно енамин **10**. При дальнейшем уменьшении стерического объема заместителя R' до атома фтора (нами была получена смесь циклических (**8**, **9**) и линейного (**10**) соединений. В качестве единственного продукта реакции производные 3,4-дигидро-2H-пиримидо[2,1-*b*][1,3]бензотиазола образуются только при отсутствии заместителя в положении 4 исходного 2-амино-1,3-бензотиазола. Эти данные хорошо согласуются со значениями эффективных ван-дер-ваальсовых радиусов атомов CH<sub>3</sub> (2.00 Å) > Cl (1.80 Å) > F (1.35 Å) > H (1.2 Å) [13].

Необходимо отметить, что реакция циклизации сульфонов **1**, **2** с 1,3-бензотиазол-2-аминами происходит с регио- и стереоспецифическим образованием изомера с аксиально расположенной сульфонильной и гидроксигруппами. В данном случае изомер **8**, **9** выгоден как с точки зрения образования водородной связи, так и стерически.

Таким образом, исследована реакция 2-аминотиазолов, их бензо- и нафтопроизводных с β-сульфонилвинилтрифторметилдиолами **1**, **2**. Оказалось, что на направление реакции существенное влияние оказывает стерический объем заместителей в исходных аминотиазолах. Взаимодействие стерически незатрудненных 2-аминотиазолов, их бензо- и нафтоаналогов с сульфонами **1**, **2** в ацетонитриле приводит к региоспецифичному образованию CF<sub>3</sub>-содержащих 6,7-дигидро-5H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов **3**, **6** и стереоспецифичному 3,4-дигидро-2H-пиримидо[2,1-*b*][1,3]бензотиазолов **8**, **9** соответственно. В случае же 2-аминотиазолов и 2-амино-1,3-бензотиазолов, содержащих объемные заместители, реакция протекает с образованием соответствующих енаминокетонов **7**, **10**. Необходимо отметить, что достоинствами синтеза являются простота проведения реакции, легкость выделения конечных продуктов реакции и высокие выходы.

## Характеристики синтезированных соединений\*

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Спектр ЯМР (CD <sub>3</sub> CN/CF <sub>3</sub> COOH), δ, м. д. (J, Гц)**	
		С	Н	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
1	2	3	4	5	6
<b>3a</b>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>42.74</u> 42.85	<u>3.00</u> 3.04	2.32 (1H, д, д, J = 7.5, J = 15.6, H-6), 2.74 (1H, д, J = 15.6, H-6), 5.45 (1H, д, д, J = 1.2, J = 7.5, H-5), 6.18 (1H, д, J = 5.1, CH-Thiaz), 6.33 (1H, д, J = 5.1, CH-Thiaz), 7.64 (2H, т, Ph), 7.79 (1H, т, Ph), 7.85 (2H, д, Ph)	25.4, 73.0, 80.6 (κ, J = 29.8, C-OH), 102.2, 125.0 (κ, J = 284.8, CF <sub>3</sub> ), 127.1, 130.4, 130.6, 130.8, 135.9, 164.6
<b>5a</b>				1.75 (1H, д, д, J = 12.1, J = 13.4, H-6), 2.25 (1H, д, д, J = 6.0, J = 13.4, H-6), 5.33 (1H, д, д, J = 6.0, J = 12.1, H-5), 6.31 (1H, д, J = 5.1, CH-Thiaz), 7.48 (1H, д, J = 5.1, CH-Thiaz), 7.68 (2H, т, Ph), 7.80 (1H, т, Ph), 7.89 (2H, д, Ph)	27.7, 70.6, 81.6 (κ, J = 29.9, C-OH), 102.5, 125.3 (κ, J = 285.0, CF <sub>3</sub> ), 126.2, 130.4, 130.6, 130.8, 136.4, 165.0
<b>4a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>31.66</u> 31.79	<u>2.94</u> 3.00	2.22 (1H, д, д, J = 7.6, J = 15.7, H-6), 2.64 (1H, д, J = 15.7, H-6), 3.34 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 5.50 (1H, д, J = 7.6, H-5), 6.50 (1H, д, J = 5.0, CH-Thiaz), 6.91 (1H, д, J = 5.0, CH-Thiaz)	24.2, 38.0, 71.5, 79.4 (κ, J = 40.0, C-OH), 101.2, 125.2 (κ, J = 285.2, CF <sub>3</sub> ), 126.4, 162.5
<b>6a</b>				1.75 (1H, уш. т, J = 13.3, H-6), 2.28 (1H, д, д, J = 5.9, J = 13.3, H-6), 3.33 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 5.32 (1H, д, д, J = 5.9, J = 12.3, H-5), 6.46 (1H, д, J = 5.1, CH-Thiaz), 7.28 (1H, д, J = 5.1, CH-Thiaz)	26.2, 37.0, 68.5, 80.4 (κ, J = 40.1, C-OH), 100.9, 124.5, 125.5 (κ, J = 285.2, CF <sub>3</sub> ), 164.6
<b>3b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>44.30</u> 44.44	<u>3.32</u> 3.46	2.06 (3H, д, J = 1.6, CH <sub>3</sub> ), 2.32 (1H, д, д, J = 7.6, J = 15.6, H-6), 2.72 (1H, д, J = 15.6, H-6), 5.37 (1H, д, д, J = 1.1, J = 7.6, H-5), 6.07 (1H, д, J = 1.6, CH-Thiaz), 7.62 (2H, т, Ph), 7.79 (1H, т, Ph), 7.86 (2H, д, Ph)	12.7, 25.9, 73.5, 80.6 (κ, J = 30.0, C-OH), 123.4, 125.8 (κ, J = 284.8, CF <sub>3</sub> ), 131.2, 131.2, 131.4, 131.5, 136.7, 165.7
<b>5b</b>				1.75 (1H, д, д, J = 12.2, J = 13.3, H-6), 2.16 (3H, с, J = 1.6, CH <sub>3</sub> ), 2.25 (1H, д, д, J = 6.0, J = 13.3, H-6), 5.27 (1H, д, д, J = 6.0, J = 12.1, H-5), 7.23 (1H, д, J = 1.6, CH-Thiaz), 7.68 (2H, т, Ph), 7.80 (1H, т, Ph), 7.90 (2H, д, Ph)	13.0, 28.2, 71.0, 82.4 (κ, J = 31.1, C-OH), 115.8, 126.1 (κ, J = 285.0, CF <sub>3</sub> ), 131.2, 131.2, 131.4, 131.6, 137.2, 165.8

<b>4b</b>	$C_9H_{11}F_3N_2O_3S_2$	<u>34.22</u> 34.17	<u>3.40</u> 3.51	2.10 (3H, д, $J = 1.6$ , CH <sub>3</sub> ), 2.34 (1H, д, д, $J = 7.5, J = 15.5$ , H-6), 2.72 (1H, д, $J = 15.5$ , H-6), 3.35 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 5.44 (1H, д, д, $J = 1.2, J = 7.5$ , H-5), 6.04 (1H, д, $J = 1.6$ , CH-Thiaz),	12.8, 24.3, 38.2, 71.7, 79.6 (κ, $J = 39.8$ , C–OH), 123.0, 125.6 (κ, $J = 285.1$ , CF <sub>3</sub> ), 126.5, 162.4
<b>6b</b>				1.81 (1H, д, д, $J = 12.3, J = 13.5$ , H-6), 2.19 (3H, с, $J = 1.6$ , CH <sub>3</sub> ), 2.20 (1H, д, д, $J = 6.0, J = 13.5$ , H-6), 3.33 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 5.27 (1H, д, д, $J = 6.0, J = 12.3$ , H-5), 7.26 (1H, д, $J = 1.6$ , CH-Thiaz)	13.1, 26.2, 37.5, 68.4, 80.3 (κ, $J = 40.0$ , C–OH), 116.0, 125.8 (κ, $J = 285.2$ , CF <sub>3</sub> ), 128.4, 164.0
<b>3c</b>	$C_{14}H_{13}F_3N_2O_3S_2$	<u>44.28</u> 44.44	<u>3.30</u> 3.46	2.12 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2.23 (1H, д, д, $J = 7.6, J = 15.5$ , H-6), 2.71 (1H, д, $J = 15.5$ , H-6), 5.42 (1H, д, $J = 7.6$ , H-5), 6.15 (1H, с, OH), 6.40 (1H, CH-Thiaz), 7.59 (2H, τ, Ph), 7.77 (1H, τ, Ph), 7.84 (2H, д, Ph)	13.3, 25.9, 73.7, 80.0 (κ, $J = 31.1$ , C–OH), 98.4, 125.6 (κ, $J = 285.0$ , CF <sub>3</sub> ), 131.2, 131.3, 131.4, 131.6, 134.6, 164.1
<b>4c</b>	$C_9H_{11}F_3N_2O_3S_2$	<u>34.03</u> 34.17	<u>3.42</u> 3.51	2.20 (3H, д, $J = 1.6$ , CH <sub>3</sub> ), 2.26 (1H, д, д, $J = 7.6, J = 15.5$ , H-6), 2.73 (1H, д, $J = 15.5$ , H-6), 3.11 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 5.57 (1H, д, $J = 7.6$ , H-5), 6.12 (1H, с, OH), 6.97 (1H, с, CH-Thiaz)	13.2, 26.1, 38.3, 70.5, 78.9 (κ, $J = 40.6$ , C–OH), 95.8, 125.4 (κ, $J = 285.3$ , CF <sub>3</sub> ), 134.1, 163.1
<b>7d</b>	$C_{13}H_9F_3N_2OS$	<u>52.20</u> 52.35	<u>2.94</u> 3.04	6.28 (1H, д, $J = 14.0$ , CH=), 7.53 (3H, м, CH-Ph), 7.59 (2H, м, CH-Ph), 7.94 (1H, д, $J = 14.0$ , CH=), 8.50 (1H, с, CH-Thiaz)	109.4, 118.3, 124.4 (κ, $J = 280.1$ , CF <sub>3</sub> ), 128.6, 129.3, 129.8, 133.5, 141.6, 164.8, 171.7, 184.3 (κ, $J = 36.1$ , CF <sub>3</sub> )
<b>7e</b>	$C_{14}H_{11}F_3N_2O_2S$	<u>51.07</u> 51.22	<u>3.15</u> 3.38	3.83 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 6.21 (1H, д, $J = 14.2$ , CH=), 7.08 (2H, д, CH–Ph), 7.55 (2H, д, CH-Ph), 7.93 (1H, д, $J = 14.2$ , CH=), 8.64 (1H, с, CH-Thiaz)	55.3, 108.4, 114.2, 117.3, 125.1 (κ, $J = 280.0$ , CF <sub>3</sub> ), 125.7, 130.9, 141.9, 160.7, 165.2, 171.6, 184.2 (κ, $J = 36.2$ , CF <sub>3</sub> )
<b>7f</b>	$C_{13}H_8ClF_3N_2OS$	<u>46.85</u> 46.93	<u>2.56</u> 2.42	6.30 (1H, д, $J = 14.3$ , CH=), 7.60 (4H, м, CH-Ph), 7.86 (1H, д, $J = 14.3$ , CH=), 8.68 (1H, с, CH-Thiaz)	109.0, 116.4, 120.1, 124.8 (κ, $J = 278.8$ , CF <sub>3</sub> ), 127.1, 130.5, 141.8, 162.4, 164.9, 171.6, 184.3 (κ, $J = 36.0$ , CF <sub>3</sub> )
<b>8a</b>	$C_{18}H_{15}F_3N_2O_4S_2$	<u>48.48</u> 48.64	<u>3.30</u> 3.40	3.05 (1H, д, д, $J = 6.1, J = 16.2$ , H-6), 3.49 (1H, д, $J = 16.2$ , H-6), 3.73 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 6.23 (1H, д, $J = 6.1$ , H-5), 6.47 (1H, д, Ar), 6.65 (1H, д, CH-Ar), 7.21 (1H, с, CH-Ar), 7.43 (2H, τ, Ph), 7.67 (2H, д, Ph), 7.68 (1H, τ, Ph)	28.5, 57.5, 71.7 81.1 (κ, $J = 32.5$ , C–OH), 109.3, 116.1, 118.6, 123.3 (κ, $J = 285.5$ , CF <sub>3</sub> ), 124.9, 131.6, 131.9, 132.7, 136.8, 139.2, 161.6, 168.9
<b>9a</b>	$C_{13}H_{13}F_3N_2O_4S_2$	<u>40.90</u> 40.83	<u>3.29</u> 3.43	3.01 (1H, д, д, $J = 6.0, J = 16.2$ , H-6), 3.24 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.37 (1H, д, $J = 16.2$ , H-6), 3.82 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 6.28 (1H, д, $J = 6.0$ , H-5), 7.19 (1H, д, Ar), 7.33 (1H, с, Ar), 7.69 (1H, д, Ar)	28.5, 42.3, 57.5, 71.4, 80.8 (κ, $J = 32.6$ , C–OH), 109.5, 117.5, 119.0, 124.2 (κ, $J = 285.5$ , CF <sub>3</sub> ), 125.4, 132.1, 160.6, 169.0

1	2	3	4	5	6
<b>8b</b>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>47.31</u> 47.44	<u>3.10</u> 3.04	3.04 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.0, <i>J</i> = 16.2, H-6), 3.51 (1H, д, <i>J</i> = 16.2, H-6), 6.22 (1H, д, <i>J</i> = 6.0, H-5), 6.41 (1H, д, Ar), 6.63 (1H, д, Ar), 7.22 (1H, с, Ar), 7.45 (2H, т, Ar), 7.68 (2H, м, Ar)	28.6, 71.5, 81.2 (κ, <i>J</i> = 32.6, C–OH), 102.8, 111.3, 115.7, 123.5 (κ, <i>J</i> = 285.9, CF <sub>3</sub> ), 124.2, 131.2, 132.2, 136.0, 138.8, 139.2, 156.9, 168.2
<b>9b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>39.01</u> 39.13	<u>2.93</u> 3.01	2.99 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.1, <i>J</i> = 16.1, H-6), 3.22 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.37 (1H, д, <i>J</i> = 16.1, H-6), 6.25 (1H, д, <i>J</i> = 6.1, H-5), 7.15 (1H, д, Ar), 7.30 (1H, с, Ar), 7.60 (1H, д, Ar)	28.5, 42.2, 71.1, 80.6 (κ, <i>J</i> = 32.6, C–OH), 112.0, 117.6, 120.0, 124.2 (κ, <i>J</i> = 285.5, CF <sub>3</sub> ), 125.4, 132.2, 158.3, 169.2
<b>8c</b>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>45.29</u> 45.49	<u>2.51</u> 2.69	3.07 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.1, <i>J</i> = 16.0, H-6), 3.47 (1H, д, <i>J</i> = 16.0, H-6), 6.25 (1H, д, <i>J</i> = 6.1, H-5), 6.57 (1H, д, Ar), 7.04 (1H, д, Ar), 7.43 (2H, т, Ar), 7.68 (3H, м, Ar)	29.2, 72.2, 82.0 (κ, <i>J</i> = 33.5, C–OH), 117.0, 123.6, 125.0 (κ, <i>J</i> = 285.4, CF <sub>3</sub> ), 125.6, 126.2, 132.4, 132.8, 133.7, 137.0, 137.5, 140.4, 170.9
<b>9c</b>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>37.11</u> 37.26	<u>2.49</u> 2.61	3.02 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.2, <i>J</i> = 16.1, H-6), 3.23 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.35 (1H, д, <i>J</i> = 16.2, H-6), 6.30 (1H, д, <i>J</i> = 6.2, H-5), 7.53 (1H, д, Ar), 7.68 (1H, с, CH-Ar), 7.74 (1H, д, CH-Ar)	28.8, 42.2, 71.4, 81.2 (κ, <i>J</i> = 32.8, C–OH), 117.4, 124.3 (κ, <i>J</i> = 285.4, CF <sub>3</sub> ), 125.0, 125.1, 131.7, 136.3, 136.8, 169.6
<b>8d</b>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> BrF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>41.32</u> 41.39	<u>2.52</u> 2.44	3.04 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.0, <i>J</i> = 16.0, H-6), 3.38 (1H, д, <i>J</i> = 16.0, H-6), 6.33 (1H, д, <i>J</i> = 6.0, H-5), 6.63 (1H, д, Ar), 7.29 (1H, д, Ar), 7.49 (2H, т, Ar), 7.71 (3H, м, Ar), 7.96 (1H, с, Ar)	28.1, 71.2, 80.8 (κ, <i>J</i> = 32.7, C–OH), 116.5, 121.4, 123.9 (κ, <i>J</i> = 285.5, CF <sub>3</sub> ), 124.8, 127.7, 131.4, 131.9, 133.1, 136.5, 136.8, 138.1, 168.8
<b>9d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> BrF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>33.26</u> 33.42	<u>2.15</u> 2.34	2.99 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.1, <i>J</i> = 16.1, H-6), 3.23 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.33 (1H, д, <i>J</i> = 16.1, H-6), 6.27 (1H, д, <i>J</i> = 6.1, H-5), 7.70 (1H, д, Ar), 7.71 (1H, д, Ar), 7.97 (1H, с, Ar)	27.5, 41.2, 70.2, 79.7 (κ, <i>J</i> = 32.5, C–OH), 116.9, 121.2, 124.1 (κ, <i>J</i> = 285.5, CF <sub>3</sub> ), 124.3, 126.8, 133.0, 136.3, 168.1
<b>8e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>50.31</u> 50.46	<u>3.39</u> 3.53	2.27 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.08 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.1, <i>J</i> = 16.1, H-6), 3.52 (1H, д, <i>J</i> = 16.1, H-6), 6.24 (1H, д, <i>J</i> = 6.1, H-5), 6.41 (1H, д, Ar), 6.87 (1H, д, Ar), 7.39 (2H, т, Ar), 7.45 (1H, с, Ar), 7.64 (3H, м)	21.2, 28.5, 71.5, 81.3 (κ, <i>J</i> = 32.6, C–OH), 114.7, 123.2, 124.4 (κ, <i>J</i> = 285.5, CF <sub>3</sub> ), 125.2, 131.8, 131.9, 132.6, 135.6, 136.6, 139.2, 141.6, 169.4
<b>9e</b>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>42.49</u> 42.62	<u>3.41</u> 3.58	2.40 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.02 (1H, д, д, <i>J</i> = 6.0, <i>J</i> = 16.1, H-6), 3.23 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.38 (1H, д, <i>J</i> = 16.1, H-6), 6.32 (1H, д, <i>J</i> = 6.0, H-5), 7.45 (1H, д, Ar), 7.60 (1H, с, Ar), 7.65 (1H, д, Ar)	21.3, 28.4, 42.4, 71.1, 80.6 (κ, <i>J</i> = 32.4, C–OH), 116.1, 123.7, 124.1 (κ, <i>J</i> = 286.2, CF <sub>3</sub> ), 125.4, 132.4, 136.1, 141.9, 169.5

<b>8f</b>	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>45.15</u> 45.33	<u>2.33</u> 2.46	3.21 (1H, д, д, $J = 6.4, J = 16.5$ , H-6), 3.36 (1H, д, $J = 16.5$ , H-6), 6.37 (1H, уш. с, H-5), 6.75 (1H, т, Ar), 7.33 (1H, д, Ar), 7.48 (2H, т, Ar), 7.73 (3H, м, Ar)	29.6, 73.9, 82.2 ( $\kappa, J = 32.5$ , C-OH), 113.2, 116.1, 121.7, 124.9 ( $\kappa, J = 285.5$ , CF <sub>3</sub> ), 132.5, 133.2, 133.6, 135.5, 137.6, 140.1, 141.5, 169.4
<b>9f</b>	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>37.23</u> 37.11	<u>2.52</u> 2.34	3.10 (1H, д, д, $J = 6.1, J = 16.2$ , H-6), 3.24 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.27 (1H, д, $J = 16.2$ , H-6), 6.41 (1H, д, $J = 6.1$ , H-5), 6.79 (1H, т, Ar), 7.35 (1H, д, Ar)	29.4, 42.6, 73.1, 81.8 ( $\kappa, J = 32.4$ , C-OH), 113.5, 116.0, 124.0, 124.3 ( $\kappa, J = 286.4$ , CF <sub>3</sub> ), 132.4, 136.1, 141.6, 169.6
<i>cis</i> - <b>10f</b>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> OS	<u>42.69</u> 42.86	<u>1.51</u> 1.64	5.85 (1H, д, $J = 8.3$ , CH=), 7.08 (1H, м, Ph), 7.44 (1H, м, Ph), 8.08 (1H, д, д, $J = 8.3, J = 11.0$ , CH=)	94.8, 103.8, 105.9, 117.9 ( $\kappa, J = 280.0$ , CF <sub>3</sub> ), 130.8, 133.3, 138.0, 149.3, 156.9, 162.1, 182.1 ( $\kappa, J = 35.3$ , CF <sub>3</sub> )
<i>trans</i> - <b>10f</b>				6.35 (1H, уш. с, CH=), 7.08 (1H, м, Ph), 7.44 (1H, м, CH-Ph), 8.27 (1H, д, $J = 13.9$ , CH=)	99.4, 103.8, 105.9, 118.4 ( $\kappa, J = 278.2$ , CF <sub>3</sub> ), 130.0, 131.2, 135.8, 146.9, 154.4, 159.7, 183.3 ( $\kappa, J = 35.4$ , CF <sub>3</sub> )
<i>cis</i> - <b>10g</b>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS	<u>51.80</u> 51.99	<u>3.54</u> 3.69	2.39 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2.56 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 5.84 (1H, д, $J = 8.0$ , CH=), 7.10 (1H, с, Ph), 7.46 (1H, с, Ph), 8.10 (1H, д, $J = 8.0$ , CH=)	18.3, 21.7, 94.2, 118.1 ( $\kappa, J = 280.1$ , CF <sub>3</sub> ), 120.5, 123.5, 126.4, 130.7, 136.9, 150.8, 156.8, 162.0, 182.2 ( $\kappa, J = 35.4$ , CF <sub>3</sub> )
<i>trans</i> - <b>10g</b>				2.39 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2.56 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 6.46 (1H, уш. с, CH=), 7.09 (1H, с, Ph), 7.43 (1H, с, Ph), 8.31 (1H, д, $J = 13.6$ , CH=)	18.3, 21.7, 99.1, 118.5 ( $\kappa, J = 278.8$ , CF <sub>3</sub> ), 120.7, 123.8, 126.4, 130.6, 136.4, 147.8, 154.5, 159.3, 183.5 ( $\kappa, J = 35.2$ , CF <sub>3</sub> )
<i>cis</i> - <b>10h</b>	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS	<u>38.64</u> 38.73	<u>1.30</u> 1.48	5.85 (1H, д, $J = 8.1$ , CH=), 7.10 (1H, с, Ph), 7.47 (1H, с, Ph), 8.09 (1H, д, д, $J = 8.1$ , CH=)	94.5, 103.9, 112.6, 118.1 ( $\kappa, J = 279.8$ , CF <sub>3</sub> ), 126.8, 132.4, 137.6, 149.5, 156.8, 162.3, 182.2 ( $\kappa, J = 35.4$ , CF <sub>3</sub> )
<i>trans</i> - <b>10h</b>				6.33 (1H, уш. с, CH=), 7.09 (1H, м, Ph), 7.45 (1H, м, Ph), 8.30 (1H, д, $J = 13.7$ , CH=)	99.6, 104.0, 115.3, 118.6 ( $\kappa, J = 278.6$ , CF <sub>3</sub> ), 130.1, 131.8, 136.8, 146.9, 154.3, 159.9, 183.5 ( $\kappa, J = 35.3$ , CF <sub>3</sub> )
<b>8i</b>	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>54.22</u> 54.30	<u>3.31</u> 3.26	3.04 (1H, д, д, $J = 6.0, J = 16.0$ , H-6), 3.38 (1H, д, $J = 16.0$ , H-6), 6.33 (1H, д, $J = 6.0$ , H-5), 6.63 (1H, д, Ar), 7.29 (1H, д, Ar), 7.49 (2H, т, Ar), 7.71 (3H, м, Ar), 7.96 (1H, с, Ar)	28.1, 71.2, 80.8 ( $\kappa, J = 32.7$ , C-OH), 116.5, 121.4, 123.9 ( $\kappa, J = 285.5$ , CF <sub>3</sub> ), 124.8, 127.7, 131.4, 131.9, 133.1, 136.5, 136.8, 138.1, 168.8
<b>9i</b>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>47.60</u> 47.75	<u>3.12</u> 3.26	2.99 (1H, д, д, $J = 6.1, J = 16.1$ , H-6), 3.23 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3.33 (1H, д, $J = 16.1$ , H-6), 6.27 (1H, д, $J = 6.1$ , H-5), 7.70 (1H, д, Ar), 7.71 (1H, д, Ar), 7.97 (1H, с, Ar)	27.5, 41.2, 70.2, 79.7 ( $\kappa, J = 32.5$ , C-OH), 116.9, 121.2, 124.1 ( $\kappa, J = 285.5$ , CF <sub>3</sub> ), 124.3, 126.8, 133.0, 136.3, 168.1

\* ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1100–1300 (CF<sub>3</sub>), 1370–1385 (SO<sub>2</sub>), 1590–1610 (C=C), 1655–1670 (C=O), 3100–3400 (OH).

\*\* Спектры соединений **3a,b**, **4a,b** и *cis*-**10f–h** снимали в CD<sub>3</sub>CN; **3c**, **4c**, **7d–f** – в ДМСO-d<sub>6</sub>.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Varian VXR-400 (400 и 100 МГц соответственно) в смеси  $\text{CD}_3\text{CN}$ –трифторуксусная кислота, 95:5, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Анализ ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254, проявление в подкисленном растворе  $\text{KMnO}_4$  и параами иода.

**Синтез соединений 3–10** (общая методика). К раствору 1 ммоль сульфона **1**, **2** в 5 мл ацетонитрила при комнатной температуре добавляют 1 ммоль соответствующего 2-амино-тиазола, растворенного в минимальном количестве ацетонитрила. Протекание реакции контролируют методом ТСХ.

В случае протекания реакции гетероциклизации образовавшиеся циклоаддукты **3–6**, **8**, **9** отфильтровывают и промывают ацетонитрилом ( $3 \times 1$  мл). Маслообразные циклоаддукты **3b/5b** и **3c** выделяют хроматографически. При образовании енаминокетонов **7**, **10** растворитель упаривают в вакууме. Енаминокетоны выделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32760а и № 00-03-32763а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. L. Mosby, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms*, NewYork–London, 779 (1961).
2. G. Doria, C. Passarotti, R. Sala, R. Magrini, P. Sberze, M. Tibolla, R. Ceserani, G. Arcari, R. Castello, D. Toti, *Il Farmaco*, **12**, 885 (1985).
3. C. K. Bradsher, D. F. Lohr, *J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 74 (1967).
4. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, *Укр. хим. журн.*, **36**, 483 (1968).
5. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, *Укр. хим. журн.*, **37**, 257 (1971).
6. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, *Укр. хим. журн.*, **37**, 350 (1971).
7. С. И. Шульга, В. А. Чуйгук, *Укр. хим. журн.*, **38**, 169 (1972).
8. A. L. Krasovsky, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, **57**, 201 (2001).
9. V. G. Nenajdenko, A. L. Krasovsky, M. L. Lebedev, E. S. Balenkova, *Synlett*, **12**, 1349 (1997).
10. А. Л. Красовский, В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1324 (2001).
11. A. L. Krasovsky, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Synthesis*, 1379 (2002).
12. А. Л. Красовский, А. М. Моисеев, В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова, *XTC*, 253 (2002).
13. L. C. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960, 644; *Chem. Abstr.*, **54**, 6292 (1960).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899,  
Россия  
e-mail: Nen@acylium.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 25.09.2001