

УДК 547.789.1; 547.825

ИССЛЕДОВАНИЕ КРОСС-РЕЦИКЛИЗАЦИИ 4-АРИЛ-2,6-ДИАМИНО-3,5-ДИЦИАНО-4Н-ТИОПИРАНОВ С АЛКИЛИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

В.Д.Дяченко

Луганский национальный педагогический университет им. Т.Шевченко,
91011, г. Луганск, ул. Оборонная, 2. E-mail: dvd_lug@online.lg.ua

Ключевые слова: кросс-рециклизация; 4Н-тиопираны; алкилирующие реагенты; реакция Ганча; 3-арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилы; тиено[2,3-*b*]пиридины; малонодинитрил

*Изучена кросс-рециклизация 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов с α -галогенкетонами, α -хлорацетамидом и бензиловым эфиром монохлоруксусной кислоты, в результате которой получены замещённые 3-арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилы и тиено[2,3-*b*]пиридины. Строение синтезированных соединений подтверждено методами масс-, ИК- и ПМР-спектроскопии.*

THE STUDY OF THE CROSS-RECYCLIZATION OF 4-ARYL-2,6-DIAMINO-3,5-DICYANO-4H-THIOPYRANS WITH ALKYLATING REAGENTS

V.D.Dyachenko

*The cross-recyclization of 4-aryl-2,6-diamino-3,5-dicyano-4H-thiopyrans with α -halogenketones, α -chloroacetamide and ethyl chloroacetate has been studied, as a result the substituted 3-aryl-2-(thiazol-2-yl)acrylonitriles and thieno[2,3-*b*]pyridines have been obtained. The structure of the compounds synthesized has been confirmed by the mass-, IR- and NMR-spectroscopy.*

ДОСЛІДЖЕННЯ КРОС-РЕЦИКЛІЗАЦІЇ 4-АРИЛ-2,6-ДІАМІНО-3,5-ДИЦИАНО-4Н-ТІОПІРАНІВ З АЛКІЛЮЮЧИМИ РЕАГЕНТАМИ

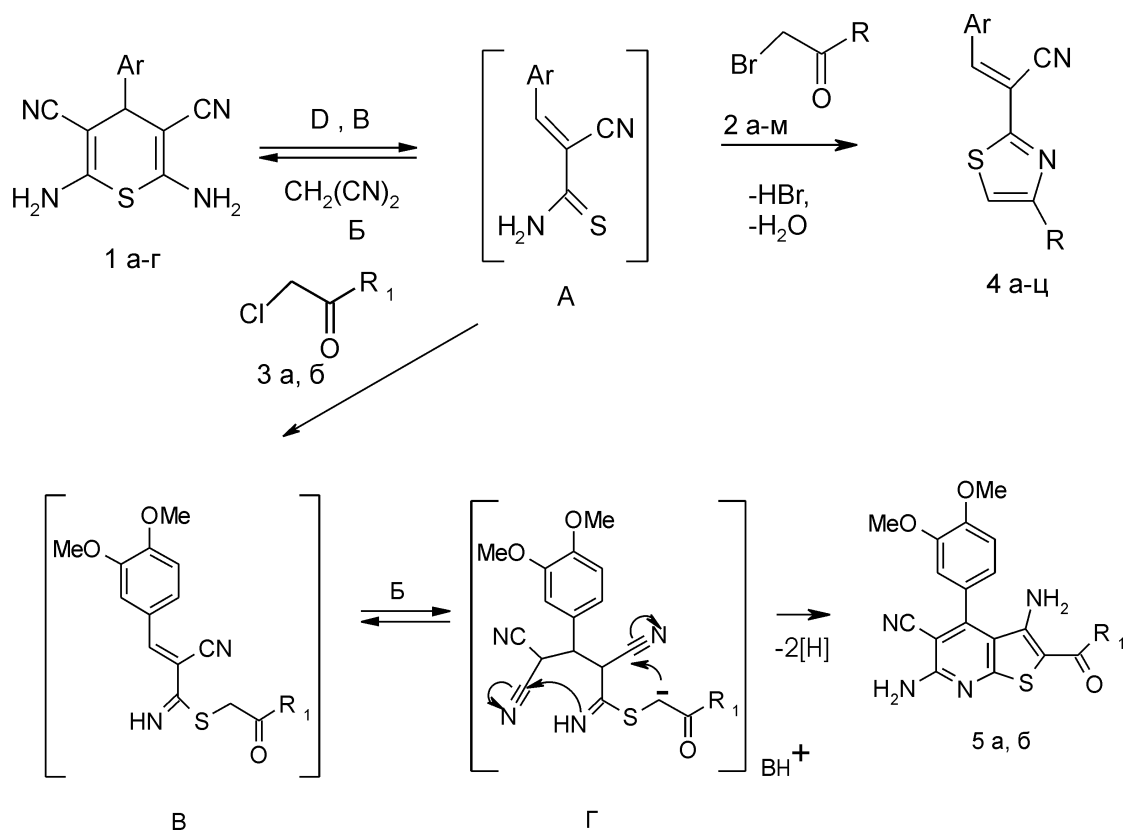
В.Д.Дяченко

*Вивчена крос-рециклізація 4-арил-2,6-діаміно-3,5-диціано-4Н-тіопіранів з α -галогенкетонами, α -хлорацетамідом та бензиловим естером монохлорцтової кислоти, в результаті якої були одержані заміщені 3-арил-2-(тіазол-2-іл)акрилонітрили та тієно[2,3-*b*]піридини. Будову синтезованих сполук підтверджено методами мас-, ІЧ- та ПМР-спектроскопії.*

Методы синтеза 4-алкил(арил, гетарил)-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов основаны на трёхкомпонентной конденсации альдегидов, малонодинитрила и цианотиоацетамида [1] или взаимодействия алкил(арил, гетарил)метилиденмалонитрилов с цианотиоацетамидом в условиях реакции Михаэля [2]. Отметим, что первоначально им было приписано строение тиоамидов 2,4,4-трициано-3-арил-3-бутеновой кислоты [3]. При изучении химических свойств указанных выше тиопиранов было показано, что они способны к рециклизации в кипящем этаноле в присутствии аминов в 6-амино-4-арил-3,5-дициано-2(1Н)-тионы [4]. Введение в реакцию рециклизации замещённых 2,6-диамино-4-арил-3,5-дициано-4Н-тиопиранов илидов пиридиния привело к образованию 4-арил-3-(1-пиридиний)-5-циано-3,4-транс-1,2,3,4-тетрагидропиридин-6-тиолатов [5], применение гидразина или анилина вместо илидов пиридиния — к 2,6-диаминозамещённым 3,5-дициано-2(1Н)-тионам [6], а вовлечение в эту рециклизацию алифатических кетонов заканчивалось образованием 5,6-диалкил(циклоалкил)-4-арил-3-циано-2(1Н)-тионов [7].

В настоящем исследовании изучена новая кросс-рециклизация 2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов 1а с алкилирующими реагентами — α -бромкетонами 2а, бензиловым эфиром монохлоруксусной кислоты 3а и α -хлорацетамидом 3б. Установлено, что при кипячении в н-бутаноле эквивалентных количеств тиопиранов 1 и α -галогенкетонов 2 в присутствии каталитических количеств N-метилморфолина образуются замещённые 3-арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилы 4а-ц, перспективные для создания препаратов медицинского назначения [8]. В то же время замена в данной рециклизации соединений 2 на алкилирующие реагенты 3а, б при прочих равных условиях изменяет направление трансформации тиопиранов 1. В этом случае были выделены замещённые 3,6-диамино-2-карбамоил(бензилоксикарбонил)-5-циано-2(1Н)-тионы 5а, б — потенциальные противомикробные препараты [9].

Образование замещённых акрилонитрила 4 можно объяснить возникновением в реакционной смеси арилметилиденцианотиоацетамида А и малонодинитрила Б вследствие раскрытия тиопиранового цикла и реализации ретро-реакции Михаэля.



В = N-метилморфолин. 1 а Ar = 3,4-(MeO)₂C₆H₃, б Ar = 3-MeO-4-PhCH₂OC₆H₃, в Ar = 4-EtOC₆H₄, г Ar = 4-MeOC₆H₄. 2 а R = 4-BrC₆H₄, б R = циклопропил, в R = 4-MeOC₆H₄, г R = 4-ClC₆H₄, д R = 2-НОС₆H₄, е R = 6-метил-2-этилтио-3-цианопирид-5-ил, ж R = 4-циклогексилфенил, з R = кумарин-3-ил, и R = 3,4-Cl₂C₆H₃, к R = 4-MeC₆H₄, л R = 4-PhC₆H₄, м R = 4-BuC₆H₄. 3, 5 а R₁ = PhCH₂O, б R₁ = NH₂. 4 а Ar = 3,4-(MeO)₂C₆H₃, R = 4-BrC₆H₄; б Ar = 3,4-(MeO)₂C₆H₃, R = циклопропил; в Ar = 3,4-(MeO)₂C₆H₃, R = 4-MeOC₆H₃; г Ar = 3,4-(MeO)₂C₆H₃, R = 4-ClC₆H₄; д Ar = 3-MeO-4-PhCH₂OC₆H₃, R = циклопропил; е Ar = 3-MeO-4-PhCH₂OC₆H₃, R = 2-НОС₆H₄; ж Ar = 3-MeO-4-PhCH₂OC₆H₃, R = 6-метил-2-этилтио-3-цианопирид-5-ил; з Ar = 3-MeO-4-PhCH₂OC₆H₃, R = 4-циклогексилфенил; и Ar = 3-MeO-4-PhCH₂OC₆H₃, R = кумарин-3-ил, к Ar = 4-EtOC₆H₄, R = 4-ClC₆H₄; л Ar = 4-EtOC₆H₄, R = 3,4-Cl₂C₆H₃; м Ar = 4-EtOC₆H₄, R = 4-MeC₆H₃; н Ar = 4-EtOC₆H₄, R = кумарин-3-ил; о Ar = 4-EtOC₆H₄, R = 4-PhC₆H₄; п Ar = 4-EtOC₆H₄, R = 4-BuC₆H₄; р Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 3,4-Cl₂C₆H₃; с Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 4-MeC₆H₄; т Ar = 4-MeOC₆H₄, R = кумарин-3-ил; у Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 4-PhC₆H₄; ф Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 4-BuC₆H₄; х Ar = 4-MeOC₆H₄, R = циклопропил; ц Ar = 4-MeOC₆H₄, R = 4-BrC₆H₄

Схема

При этом создаются условия для осуществления реакции Ганча, при которой и образуются тиазолзамещённые акрилонитрилы 4.

Вероятно, схема образования соединений 5 включает алкилирование арилметиленцианотиоацетамидов А производными монохлоруксусной кислоты 3 до соответствующих 5-алкилтиопроизводных В, к которым по Михаэлю присоединяется малонитрил Б. Дальнейшая двойная внутримолекулярная циклизация возникшего таким путём аддукта Г приводит к замещённым тиено[2,3-б]пиридинам 5.

Физико-химические и спектральные характеристики (табл. 1, 2; эксперим. часть) подтверждают строение соединений 4 и 5. Так, в ИК-спектрах

наблюдаются характеристические полосы поглощения валентных колебаний сопряжённой нитрильной группы при 2214-2229 см⁻¹, а также полосы поглощения валентных и деформационных колебаний аминогруппы тиено[2,3-б]пиридинов при 3190-3408 см⁻¹ и 1648-1650 см⁻¹ соответственно. ПМР-спектры данных соединений характеризуются наличием сигналов протонов ароматических заместителей в соответствующих областях δ (табл. 2), а также сигнала протона этиленового фрагмента в виде синглета при δ 7,99-8,49 м.д. (для соединений 4) и сигналов протонов аминогруппы в виде уширенных синглетов при δ 5,71-7,52 м.д. (для соединений 5). Масс-спектры синтезированных соединений отвечают “азотному пра-

Таблица 1

Характеристики замещённых 3-арил-2-(4-R-тиазол-2-ил)акрилонитрилов 4а-ц

Соединение	Брутто-формула	Т.пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			Выход
			С	Н	N	С	Н	N	
4а	C ₂₀ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ S	150-152	56,14	3,48	6,39	56,22	3,54	6,56	79
4б	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	121-123	65,20	5,01	8,85	65,36	5,16	8,97	90
4в	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	127-128	66,49	4,62	7,33	66,65	4,79	7,40	75
4г	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ S	145-146	62,60	3,79	7,15	62,74	3,95	7,32	80
4д	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	72-74	70,91	5,05	7,13	71,11	5,19	7,21	82
4е	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	165-166	70,72	4,46	6,18	70,89	4,58	6,36	66
4ж	C ₂₉ H ₂₄ N ₄ O ₂ S ₂	183-185	6,18	4,55	10,49	66,39	4,61	10,68	77
4з	C ₃₂ H ₃₀ N ₂ O ₂ S	200-201	75,72	5,84	5,40	75,86	5,97	5,53	89
4и	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	194-196	70,61	3,88	5,49	70,72	4,09	5,69	85
4к	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ S	121-122	65,31	3,95	7,46	65,48	4,12	7,64	74
4л	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	129-131	59,70	3,35	6,82	59,86	3,52	6,98	71
4м	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	107-109	72,68	5,06	7,84	72,81	5,24	8,09	90
4н	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	177-179	68,77	3,84	6,80	68,99	4,03	6,99	69
4о	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	138-140	76,28	4,75	6,69	76,44	4,94	6,86	60
4п	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	73-75	74,02	6,00	7,12	74,19	6,23	7,21	65
4р	C ₁₉ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	161-163	58,82	3,07	7,11	58,93	3,12	7,23	82
4с	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	119-120	72,07	4,75	8,33	72,26	4,85	8,43	79
4т	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	199-200	68,19	3,42	7,06	68,38	3,65	7,25	64
4у	C ₂₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	161-163	75,94	4,41	6,89	76,12	4,60	7,10	66
4ф	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	73-75	73,58	5,80	7,26	73,77	5,92	7,48	71
4х	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	74-76	67,89	4,84	9,76	68,06	5,00	9,92	86
4ц	C ₁₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂ S	128-129	57,32	3,14	6,89	57,44	3,30	7,05	81

вилу” [10], а наличие в них иона [M+2]⁺ свидетельствует о присутствии в молекуле атома S [11] (эксперим. часть).

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений зарегистрированы на приборе “ИКС-29” в вазелиновом масле. Спектры ПМР измерены на приборах “Bruker WP-100SY” (100 МГц) (для соединений 1в, 4в, к-ц), “Gemini-200” (199,975 МГц) (для соединений 4б, д, ж), “Varian Mercury-400” (400,397 МГц) (для соединений 1а, б, 4а, г, и, 5а, б) и “Bruker DRx500” (500,13 МГц) (для соединений 4е, з) в растворах DMSO-d₆, внутренний стандарт — ТМС. Хромато-масс-спектры соединений 4а, е, ж зарегистрированы на спектрометре “Kratos MS-890” (70ЭВ) с применением прямого ввода образца в ионный источник. Температуры плавления определены на блоке Кофлера. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ (Silufol UV-254, ацетонгексан 3:5, проявитель — пары йода и УФ-облучение).

4-Арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопираны 1а-г получены по методике [12].

2,6-Диамино-4-(3,4-диметоксифенил)-3,5-дициано-4Н-тиопиран 1а. Выход — 81%, Т.пл. — 193-195°С (EtOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3195, 3312, 3404 (NH₂), 2198 пл. (C≡N), 1646 д (NH₂). Спектр ПМР, δ, м.д.: 3,71 (3Н, с, MeO), 3,75 (3Н, с, MeO), 4,18 (1Н, с, Н-4), 6,92 (1Н, д, J = 5,68 Гц, H_{аром.}),

6,78 (1Н, с, H_{аром.}), 6,82 (4Н, уш.с, 2NH₂), 6,91 (1Н, д, J = 8,68 Гц, H_{аром.}). Найдено, %: С — 57,20; Н — 4,28; N — 17,77. C₁₅H₁₄N₄O₂S. Вычислено, %: С — 57,31; Н — 4,49; N — 17,82.

4-(4-Бензилокси-3-метоксифенил)-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиран 1б. Выход — 73%, Т.пл. — 184-186°С (EtOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3204, 3300, 3411 (NH₂), 2200 пл. (C≡N), 1647 д (NH₂). Спектр ПМР, δ, м.д.: 3,72 (3Н, с, MeO), 4,19 (1Н, с, Н-4), 5,04 (2Н, с, CH₂), 6,71 (1Н, д, J = 8,11, H_{аром.}), 6,84 (1Н, с, H_{аром.}), 6,89 (4Н, уш.с, 2NH₂), 7,07 (1Н, д, J = 8,11 Гц, H_{аром.}), 7,29-7,48 (5Н, м, Ph). Найдено, %: С — 64,49; Н — 4,42; N — 14,18. C₂₁H₁₈N₄O₂S. Вычислено, %: С — 64,60; Н — 4,65; N — 14,35.

2,6-Диамино-3,5-дициано-4-(4-этоксифенил)-4Н-тиопиран 1в. Выход — 77%, Т.пл. — 183-185°С (EtOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3185, 3299, 3390 (NH₂), 2206 пл. (C≡N), 1644 д (NH₂). Спектр ПМР, δ, м.д.: 1,31 (3Н, т, J = 6,17 Гц, Me), 3,99 (2Н, к, J = 6,17 Гц, CH₂), 4,19 (1Н, с, Н-4), 6,85 (4Н, уш.с, 2NH₂), 6,91 (2Н, д, J = 7,92 Гц, H_{аром.}), 7,14 (2Н, д, J = 7,92 Гц, H_{аром.}). Найдено, %: С — 60,21; Н — 4,68; N — 18,60. C₁₅H₁₄N₄O₂S. Вычислено, %: С — 60,38; Н — 4,73; N — 18,78.

2,6-Диамино-4-(4-метоксифенил)-3,5-дициано-4Н-тиопиран 1г охарактеризован в работе [12].

3-Арил-2-(4-R-тиазол-2-ил)акрилонитрилы 4 а-ц. Смесь 10 ммоль соответствующих тиопирана 1 и 10 ммоль б-бромкетона 2 в 20 мл 1-бутанола кипятят 5 ч, еще горячей отфильтровывают через

Таблица 2

ИК- и ПМР-спектры замещённых 3-арил-2-(4-R-тиазол-2-ил)акрилонитрилов 4а-ц

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$	ПМР-спектр (ДМСО- d_6), δ , м.д. (КССВ, J, Гц)		
		H-3, с	H-5 тиазола, с	Другие сигналы
4а	2218	8,17	7,89	3,88 с (3H, Me); 3,94 с (3H, Me); 7,02 д (1H, J = 3,81 Гц, Наром.); 7,55 м (3H, Наром.); 7,73 с (1H, Наром.); 7,94 д (2H, J = 7,51 Гц, Наром.)
4б	2222	7,99	7,66	0,91 м (4H, 2CH ₂ циклопропана); 2,03 м (1H, H ¹ циклопропана); 3,85 с (3H, Me); 3,87 с (3H, Me); 7,03 д (1H, J = 8,59 Гц); 7,19 с (1H, Наром.); 7,53 д (1H, J = 8,32 Гц, Наром.)
4в	2220	8,23	8,04	3,82 с (3H, Me); 3,84 с (3H, Me); 3,87 с (3H, Me); 7,01 д и 7,46 д (по 2H, J = 8,12 Гц)
4г	2219	8,29	8,21	3,82 с (3H, Me); 3,89 с (3H, Me); 7,16 д (1H, J = 8,13 Гц, Наром.); 7,55 д и 8,04 д (по 2H J = 7,68 Гц, C ₆ H ₄); 7,71 д (1H, J = 8,13 Гц, Наром.); 7,74 с (1H, Наром.)
4д	2224	8,00	7,68	0,92 м (4H, H циклопропана); 2,04 м (1H, H циклопропана); 3,88 с (3H, Me); 5,16 с (2H, CH ₂ O); 7,09 д (1H, J = 8,42 Гц, Наром.); 7,17 с (1H, Наром.); 7,30-7,53 м (6H, Наром.)
4е	2225	8,22	7,78	3,88 с (3H, Me); 5,21 с (2H, CH ₂); 6,92 м (2H, Наром.); 7,19-7,48 м (8H, Наром.); 7,69 д (1H, J = 8,15 Гц, Наром.); 8,11 д (1H, J = 8,02 Гц, Наром.); 10,42 уш.с (1H, OH)
4ж	2216	8,37	8,18	1,40 т (3H, J = 7,24 Гц, CH ₂ CH ₃); 2,80 с (3H, Me); 3,14 к (2H, CH ₂); 3,88 с (3H, MeO); 5,18 с (2H, CH ₂ O); 7,16 д (1H, J = 8,60 Гц, Наром.); 7,32-7,48 м (5H, Наром.); 7,61 д (1H, J = 8,60 Гц, Наром.); 7,73 с (1H, Наром.); 8,03 с (1H, Наром.)
4з	2219	8,29	8,17	1,26 м (1H, H циклогексана); 1,34-1,49 м (4H, H циклогексана); 1,73-1,86 м (6H, H циклогексана); 3,86 с (3H, Me); 5,22 с (2H, CH ₂ O); 7,26-7,49 м (8H, Наром.); 7,71 д (1H, J = 8,15 Гц, Наром.); 7,79 с (1H, Наром.); 7,94 д (2H, J = 7,68 Гц, Наром.)
4и	2227	8,44	8,20	3,90 с (3H, Me); 5,16 с (2H, CH ₂); 7,15 д (1H, J = 8,13 Гц, Наром.); 8,22-8,96 м (11H, Наром.); 8,78 с (1H, H-4 кумарина)
4к	2226	8,24	8,18	1,33 т (3H, J = 6,14 Гц, Me); 4,08 к (2H, J = 6,14 Гц, CH ₂); 7,07 д (2H, J = 8,02 Гц, Наром.); 7,50 д (2H, J = 7,97 Гц, Наром.); 7,97-8,13 м (4H, Наром.)
4л	2226	8,39	8,24	1,36 т (3H, J = 6,08 Гц, Me); 4,14 к (2H, J = 6,08 Гц, CH ₂); 7,09 д (2H, J = 9,04 Гц, Наром.); 7,71 д (1H, J = 8,01 Гц, Наром.); 7,93-8,18 м (4H, Наром.)
4м	2220	8,25	8,19	1,35 т (3H, J = 6,13 Гц, CH ₂ CH ₃); 2,34 с (3H, Me); 4,12 к (2H, J = 8,13 Гц, CH ₂); 7,10 д (2H, J = 8,03 Гц, Наром.); 7,27 д (2H, J = 7,86 Гц, Наром.); 7,84-8,12 м (4H, Наром.)
4н	2222	8,45	8,23	1,37 т (3H, J = 6,12 Гц, Me); 4,16 к (2H, J = 6,12 Гц, CH ₂); 7,09 д (2H, J = 7,86 Гц, Наром.); 7,42 д (2H, J = 7,91 Гц, Наром.); 7,54-8,13 м (4H, Наром.); 8,80 с (1H, H-4 кумарина)
4о	2224	8,29	8,14	1,35 т (3H, J = 6,14 Гц, Me); 4,13 к (2H, J = 6,14 Гц, CH ₂); 7,09 д (2H, J = 8,15 Гц, Наром.); 7,45 д (2H, J = 8,02 Гц, Наром.); 7,74-8,06 м (9H, Наром.)
4п	2225	8,28	8,19	0,89 т (3H, J = 6,21 Гц, Me); 1,22-1,75 м (7H, 2CH ₂ и CH ₂ CH ₂ O); 2,60 т (2H, J = 6,47 Гц, CH ₂); 4,12 т (2H, J = 6,17 Гц, OCH ₂); 7,09 д (2H, J = 7,88 Гц, Наром.); 7,27 д (2H, J = 8,06 Гц, Наром.); 7,81-8,03 м (4H, Наром.)
4р	2227	8,39	8,24	3,86 с (3H, Me); 7,13 д (2H, J = 8,95 Гц, Наром.); 7,70 д (1H, J = 7,64 Гц, Наром.); 7,91-8,12 м (4H, Наром.)
4с	2218	8,27	8,16	2,35 с (3H, Me); 3,86 с (3H, MeO); 7,15 д и 7,92 д (по 2H, J = 7,98 Гц, C ₆ H ₄); 7,29 и 8,06 д (по 2H, J = 8,12 Гц, C ₆ H ₄)
4т	2223	8,49	8,30	3,87 с (3H, Me); 7,15 д и 8,08 д (по 2H, J = 8,42 Гц, C ₆ H ₄); 7,34-7,96 м (4H, Наром.); 8,84 с (1H, H-4 кумарина)
4у	2214	8,26	8,13	3,86 с (3H, Me); 7,11 д (2H, J = 9,01 Гц, Наром.); 7,46 д (2H, J = 7,34 Гц, Наром.); 7,75 м (5H, Наром.); 7,91 м (4H, Наром.)
4ф	2219	8,24	8,14	0,90 т (3H, J = 7,19 Гц, Me); 1,11-1,72 м (4H, 2CH ₂); 2,59 т (2H, J = 7,07 Гц, CH ₂); 3,86 с (3H, MeO); 7,13 д и 8,04 д (по 2H, J = 8,03 Гц, C ₆ H ₄); 7,27 д и 7,93 д (по 2H, J = 7,95 Гц, C ₆ H ₄)
4х	2229	8,38	7,38	0,90 м (4H, 2CH ₂); 2,12 м (1H, H циклопропана); 3,86 с (3H, Me); 7,16 д и 7,94 д (по 2H, J = 7,99 Гц, C ₆ H ₄)
4ц	2225	8,25	8,19	3,85 с (3H, Me); 7,12 д и 8,04 д (по 2H, J = 8,14 Гц, C ₆ H ₄); 7,66 д 7,91 д (по 2H, J = 7,98 Гц, C ₆ H ₄)

складчатый фильтр и оставляют на сутки. Образовавшийся осадок отделяют, промывают этанолом и гексаном. Получают соединения 4а-ц, которые перекристаллизовывают из 1,4-диоксана (табл. 1, 2).

Масс-спектр соединения 4а, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 428 (64) $[\text{M}+2]^+$, 427 (46) $[\text{M}+1]^+$, 426 (71) $[\text{M}]^+$, 425 (47) $[\text{M}-1]^+$, 400 (15), 205 (22), 173 (19), 133 (42), 89 (100), 77 (14), 63 (19), 40 (93), 34 (6).

Масс-спектр соединения 4е, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 442 (4) $[\text{M}+2]^+$, 441 (6) $[\text{M}+1]^+$, 440 (11) $[\text{M}]^+$, 349 (9), 149 (8), 121 (10), 91 (100) $[\text{PhCH}_2]^+$, 77 (8), 65 (10), 40 (5).

Масс-спектр соединения 4ж, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 526 (6) $[\text{M}+2]^+$, 525 (7) $[\text{M}+1]^+$, 524 (10) $[\text{M}]^+$, 433 (5), 300 (4), 171 (9), 91 (100) $[\text{PhCH}_2]^+$, 77 (6), 65 (8), 40 (4).

Бензил-3,6-диамино-4-(3,4-диметоксифенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат 5а получен аналогично соединениям 4 при соответствующей замене α -бромкетонен 2 на бензиловый эфир монохлоруксусной кислоты 3а. Выход — 71%, Т.пл. — 226-228°C (i-PrOH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3190, 3315, 3408 (NH₂), 2222 (C≡N), 1714 (C=O), 1650 (NH₂). Спектр ПМР, δ , м.д.: 3,78 (3H, с, MeO), 3,86 (3H, с, MeO), 5,27 (2H, с, CH₂), 5,71

(2H, уш.с, NH₂-3), 7,09 (1H, д, J = 8,12 Гц, H_{аром.}), 7,15 (1H, с, H_{аром.}), 7,22 (1H, д, J = 8,12 Гц, H_{аром.}), 7,34-7,48 (5H, м, Ph), 7,52 (2H, уш.с, NH₂). Найдено, %: С — 62,44; Н — 4,21; N — 11,98. C₂₄H₂₀N₄O₄S. Вычислено, %: С — 62,60; Н — 4,38; N — 12,17.

3,6-Диамино-4-(3,4-диметоксифенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид 5б получен аналогично соединению 5а при соответствующей замене эфира 3а на α-хлорацетамид 3б. Выход — 69%, Т.пл. — 274-276°C (BuOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3211, 3299, 3405 (NH₂), 2218 (C≡N), 1670 (C=O), 1648 д (NH₂). Спектр ПМР, δ, м.д.: 3,77 (3H, с, MeO), 3,86 (3H, с, MeO), 5,74 (2H, уш.с, NH₂-3), 6,96 (2H, уш.с, CONH₂), 7,09 (1H, д, J = 8,11 Гц, H_{аром.}), 7,04 (1H, с, H_{аром.}), 7,17 (1H, д, J =

8,11 Гц, H_{аром.}), 7,28 (2H, уш.с, NH₂). Найдено, %: С — 55,02; Н — 3,95; N — 18,78. C₁₇H₁₅N₅O₃S. Вычислено, %: С — 55,28; Н — 4,09; N — 18,96.

Выводы

1. Кросс-рециклизация 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов с δ-бромкетонами в кипящем 1-бутаноле приводит к образованию замещённых 3-арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилов.

2. Кросс-рециклизация 2,6-диамино-4-(3,4-диметоксифенил)-3,5-дициано-4Н-тиопирана с α-хлорацетамидом или бензиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в кипящем 1-бутаноле приводит к образованию 3,6-диамино-2-карбамоил(бензилоксикарбонил)-4-(3,4-диметоксифенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридинов.

Литература

1. Fathy F. A.-L. // *Bull. Soc. Jpn.* — 1989. — Vol. 62. — P. 3768-3770.
2. Elgemeie G.E.H., Mohamed S.M.M., Sherif Sh.M. et al. // *Heterocycles.* — 1985. — Vol. 23. — P. 3107-3110.
3. Шестопалов А.М., Мортиков В.Ю., Нестеров В.Н. и др. // *Изв. АН СССР, сер. хим.* — 1984. — С. 2409-2410.
4. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Шаранин Ю.А. и др. // *ЖОрХ.* — 1997. — Т. 33. — С. 1084-1087.
5. Шестопалов А.М., Шаранин Ю.А., Литвинов В.П. // *ЖОрХ.* — 1991. — Т. 27. — С. 1349-1356.
6. Shams H.Z., Elkholy Y.M., Ibrahim N.S. et al. // *J. Pract. Chem.* — 1988. — В. 330. — P. 817-819.
7. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М. // *ЖОрХ.* — 1989. — Т. 25. — С. 1331-1335.
8. Пат. США 5559158 // *РЖХим.* — 1999. — 110170П.
9. Ataby F.A., Elneairy M.A.A., Elsayed M.S. // *Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem.* — 1999. — Vol. 149. — P. 49-64.
10. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. *Основы масс-спектрологии органических соединений.* — М.: МАИК Наука / Интерпериодика, 2001. — 286 с.
11. Сильверстейн Р., Басслер Г., Мерил Т. *Спектрометрическая идентификация органических соединений.* — М.: Мир, 1977. — 422 с.
12. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Нестеров В.Н. и др. // *ЖОрХ.* — 1989. — Т. 25. — С. 1323-1330.

Надійшла до редакції 25.10.2006 р.