

УДК 547.779.1'735'735.228.3

НИТРИЛИМИНЫ: 1,3-ДИПОЛЬ ИЛИ АЦИЛИРУЮЩИЙ АГЕНТ В РЕАКЦИЯХ С ПРОИЗВОДНЫМИ 3-АМИНО-2,3-ДИГИДРОТИОФЕНДИОКСИДА

А.О.Гудима, Г.В.Биденко, В.В.Пироженко, В.Н.Боднар, М.О.Лозинский

Институт органической химии НАН Украины
г. Киев-94, ул. Мурманская, 5. E-mail: ioch@bpci.kiev.ua*Ключевые слова:* N-арилнитрилимины; тиено-дигидротриазины; тиено-1H-пиразолины; 1,3-диполь; циклизация

C-замещенные нитрилимины с карбэтокси- или арильными группами, полученные из N-арилгидразиноилхлоридов, реагируют с 2,3-дигидро-3-ариламинотиофендиоксидами с образованием тиено-дигидротриазинов или тиено-1H-пиразолинов в зависимости от природы C-заместителя нитрилимина.

NITRILIMINES: 1,3-DIPOLE OR ACYLATING AGENT TOWARDS 3-AMINO-2,3-DIHYDROTHIOPHENE DIOXIDE DERIVATIVES

A.O.Gudima, G.V.Bidenko, V.V.Pirozhenko, V.N.Bodnar, M.O.Loizinsky

C-substituted nitrilimines bearing carbethoxy- or aryl-groups were prepared from N-arylhydrazono chlorides and reacted with 2,3-dihydro-3-arylaminothiophendioxides yielding either thienodihydrotriazine or thieno-1H-pyrazoline derivatives depending on the nature of substituent.

НІТРИЛІМІНИ: 1,3-ДИПОЛЬ АБО АЦИЛЮЮЧИЙ АГЕНТ У РЕАКЦІЯХ З ПОХІДНИМИ 3-АМІНО-2,3-ДИГІДРОТІОФЕНДІОКСИДУ

А.О.Гудима, Г.В.Біденко, В.В.Пироженко, В.М.Боднар, М.О.Лозинський

C-заміщені нітрilіміни з карбетокси- або арильними групами, отримані з N-арилгидразиноїлхлоридів, реагують з 2,3-дигідро-3-ариламініотиофендіоксидами з утворенням тіено-дигідротриазинів або тіено-1H-піразолінів у залежності від природи C-замісника нітрilіміну.

Нитрилимины интенсивно используются в химии гетероциклов в качестве реагентов для конструирования разнообразных циклических систем в реакциях (2+3)-циклоприсоединения [1-3]. Однако нитрилимины, являясь производными гидразиноилгалогенидов, могут выступать и как мощные ацилирующие агенты, которые легко реагируют с углерод- [4], азот- [5-7], серо- [8-10] и фосфорсодержащими нуклеофилами [11]. Данный тип реакционной способности в комбинации с подходящей бифункциональностью используемого субстрата приводит к образованию не только пяти-, но также шести- [8], семизвенных гетероциклов [12] и разнообразных конденсированных систем [4,13]. Здесь мы приводим сравнение реакционной способности C-(карбэтокси)-N-фенил- и C,N-диарилнитрилиминов в реакциях с 3-амино-2,3-дигидротииофендиоксидами с целью конструирования биотиноподобных бициклических систем [14].

Результаты и их обсуждение

Образование нитрилиминов из соответствующих гидразиноилгалогенидов описывается кинетическим уравнением для реакции псевдо-первого порядка [15]. Иными словами, данное превращение может рассматриваться как кислотная диссоциа-

ция субстрата (гидразиноилгалогенида), в котором роль основания незначительна. Поэтому при генерировании нитрилиминов мы применяли различные основания (триэтиламин и метилат натрия) для обеспечения максимальных выходов конечных целевых продуктов.

Нитрилимины **2** генерировали *in situ* взаимодействием метанольного раствора CH_3ONa с соответствующим гидразиноил-хлоридом и сразу вводили в реакцию с эквимолярным количеством 1,1-диоксо-3-амино-2,3-дигидротииофена (**3**). При прибавлении основания немедленно наблюдалось интенсивно-красное окрашивание реакционной смеси, которое постепенно блекло при длительном перемешивании реакционной смеси. Мелкокристаллические 1,4,4a,5,7,7a-гексагидро-6,6-диоксо-1,4-диарил-тиено[3,4-*e*]-1,2,4-триазин-3-карбоксилаты **5(a-j)** выпадали из смеси после приблизительно 10-часового перемешивания (схема 1).

Следует отметить, что образование продукта (2+3)-циклоприсоединения не наблюдалось и при варьировании экспериментальных условий (растворитель, температура, основание). Ациклический интермедиат **4** также не был зафиксирован в попытках реакций перехвата амидной формы при обработке реакционных смесей водой, HCl и MeI .

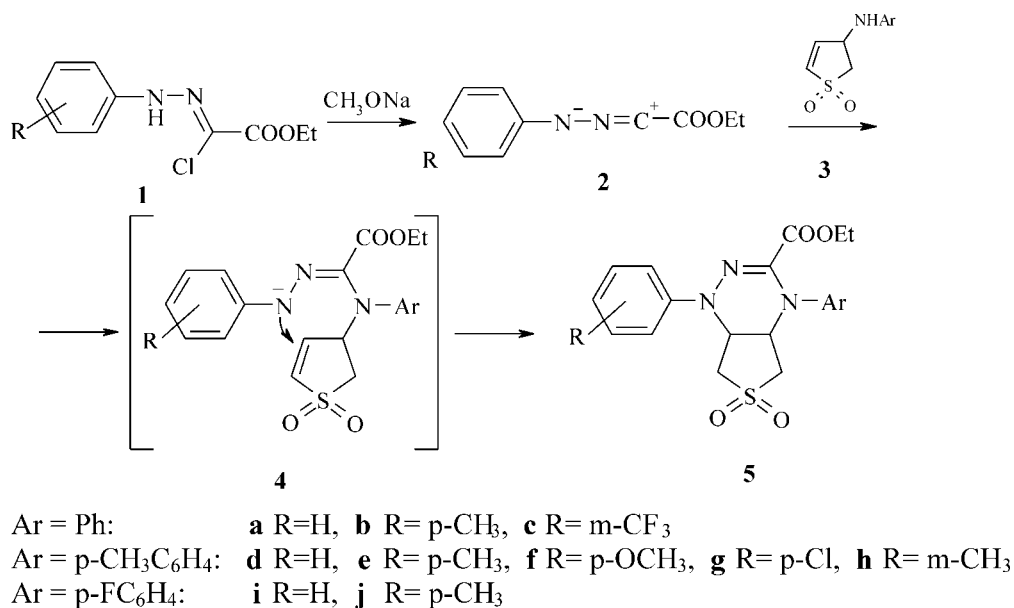


Схема 1

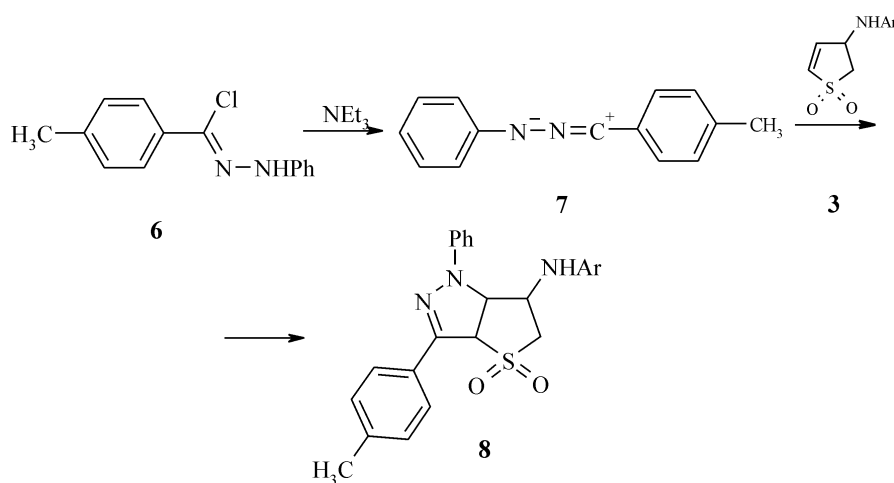
Образование труднодоступных тиено-триазин [16-18] может быть объяснено как ступенчатый процесс, в котором промежуточно образующееся “амидразоновое производное” **4** циклизуется по типу реакции Михаэля присоединением формально амидного атома азота к активированной кратной связи.

Структура продуктов была доказана на основании данных ИК-, масс-, ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах не наблюдалось полос поглощения NH-групп соединений **5(a-j)**. Более того, в каждом случае алифатическая часть ¹H-ЯМР спектра содержала помимо сигналов этильных групп четный набор сигналов схожей мультиплетности для сильносвязанной шестиспиновой системы. Поглощение мостиковых третичных протонов проявлялось в виде сложных мультиплетов при 4,8 и 5,2 м.д. Другие пары аксиальных и экваториаль-

ных протонов H⁵ и H⁷ проявляются в спектрах в виде дублета дублетов благодаря геминальному и вицинальному спин-спиновому взаимодействию.

Напротив, эквимольная смесь гидразиоилхлорида **6** и 1,1-диоксо-3-амино-2,3-дигидроthиофена **3** приводит только к продуктам (2+3)-циклоприсоединения **8** (схема 2).

Все выделенные соединения **8(a-c)** характеризуются удовлетворительными аналитическими данными, но не дают пика молекулярного иона в масс-спектрах. Наиболее интенсивный пик в спектрах электронного удара соответствует молекулярному иону C-толил-N-фенил-пиразола m/e = 234. Дальнейшая фрагментация включает потерю диоксида серы, и таким образом искомое значение молекулярного веса может быть получено из суммы масс остаточного винил-аминного фрагмента CH₂=CH-NHAr, пиразола и SO₂.



a Ar = Ph, **b** Ar = p-CH₃C₆H₄, **c** Ar = p-ClC₆H₄

Схема 2

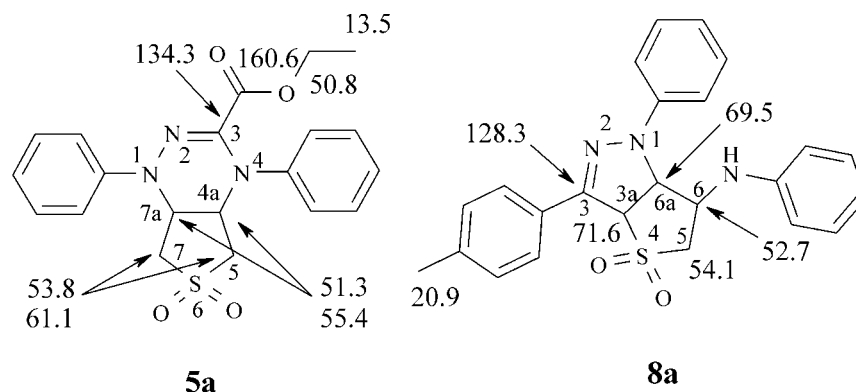


Рис. Нумерация и данные ¹³C-ЯМР-спектров для соединений **5a** и **8a**.

Следует отметить, что ¹H-ЯМР спектры соединений **8** недостаточно информативны для решения в пользу одной из двух возможных анелированных структур, за исключением некоторого дезэкранирования алифатических сигналов соединений **8** в сравнении с таковыми для **5** (табл.). Но тиено-пиразолиновая структура убедительно подтверждается данными ¹³C ЯМР и АРТ экспериментов, давая для соединений **5** и **8** требуемое число вторичных и третичных атомов углерода для 2,3- и 3,4-дизамещенных тиолоновых фрагментов (рис.).

Вероятное объяснение различной реакционной способности нитрилимидов **2**, **7** вытекает из их электронного строения. Возможная делокализация отрицательного заряда на соседней COOEt-группе (канонические структуры **B**, **C**) должна существенно понижать 1,3-дипольные свойства **2** в противовес **7**, где таковая возможность отсутствует (схема 3).

Далее, наблюдаемое темно-красное окрашивание, возникающее при обработке **2** основанием, может быть приписано азоструктуре **B** нитрилимидина, тогда как только слабоокрашенные расстворы наблюдались для нитрилимидина **7**. С другой стороны, наличие акцепторной карбэтокси-группы должно усиливать ацилирующие свойства **2** и таким образом ответственно за существенное изменение реакционной способности нитрилимидного углерода. Данное утверждение косвенно подтверждается и тем фактом, что **2**, как было уста-

новлено экспериментально, не реагирует с сульфоленами, не содержащих групп, которые могут быть проацилированы, а именно: 3-бромо-, 3-фенил-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидом, 1,1-диоксо-2,3-дигидротиен-3-ил ацетатом, N-(арил)-N-(1,1-диоксо-2,3-дигидротиен-3-ил)ацетамидами и 2,5-дигидротиофендиоксидом. В то же время нитрилимидин **7** легко присоединяется к неактивированной кратной связи сульфолена-3 с 40% выходом согласно работе [19]. Все это свидетельствует о слабой 1,3-дипольной активности сопряженных нитрилимидинов типа **2** в сравнении с диарилнитрилимидинами.

Вопрос о конформации обоих рассмотренных типов продуктов циклоприсоединения **5** и **8** остается открытым и может быть окончательно решен с применением рентгеноструктурного анализа. К сожалению, низкая симметрия молекул затрудняет выращивание подходящего монокристалла. Но на основании довольно большого значения величины КССВ ³J_{H3aH6a} > 11 Гц мостиковых третичных протонов в соединениях **8** вероятно предположить их заслоненную конформацию согласно зависимости, описанной Карплусом [20], и, следовательно, цис-строение аддуктов. В данном случае величина диэдрального угла C(3)C(3a)C(6a)N(1) также должна приближаться к 0° подобно другим описанным примерам цис-(2+3)-циклоприсоединения [3, 21]. В случае же образования “ненапряженных” продуктов типа **5** равновероятна атака кратной (олефиновой) связи в интермедиате **4** с

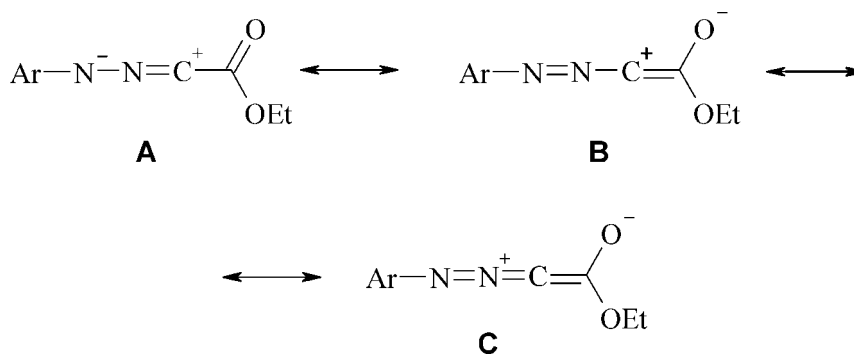


Схема 3

Характеристические данные ^1H ЯМР спектров

Соединение	Ar(R)	δ_{H} (ppm)			
		H(5)	H(7)/H(3a)	H(4a)/H(6)	H(7a)/H(6a)
3a	Ph	2.93; 3.86*	7.20*	4.96*	6.92*
5a	Ph(H)	3.15	3.69	4.86	5.20
5b	Ph(p-CH ₃)	3.13	3.68	4.86	5.05
5c	Ph(m-CF ₃)	3.11	3.54; 3.73	4.78	5.25
5d	p-CH ₃ C ₆ H ₄ (H)	3.14	3.55; 3.75	4.79	5.29
5e	p-CH ₃ C ₆ H ₄ (p-CH ₃)	3.10; 3.22	3.52; 3.83	4.87	5.52
5f	p-CH ₃ C ₆ H ₄ (p-OCH ₃)	3.11	3.61	4.78	5.11
5g	p-CH ₃ C ₆ H ₄ (p-Cl)	3.05; 3.17	3.49; 3.76	4.79	5.33
5h	p-CH ₃ C ₆ H ₄ (m-CH ₃)	3.12	3.58; 3.69	4.79	5.17
5i	p-FC ₆ H ₄ (H)	3.11	3.62	4.82	4.82
5j	p-FC ₆ H ₄ (p-CH ₃)	3.11	3.53; 3.73	4.76	5.24
8a	Ph	3.51	5.65	4.47	5.15
8b	p-CH ₃ C ₆ H ₄	3.50	5.65	4.42	5.12
8c	p-ClC ₆ H ₄	3.50	5.64	4.45	5.14

* Соответствующие хим. сдвиги алифатических и олефиновых протонов.

обеих сторон, что вело бы, соответственно, к цис- и трансанелированным соединениям. И только детальный анализ сложной шестиспиновой системы в ^1H ЯМР спектрах позволит сделать выводы об истинной стереохимии тиолоновых аддуктов.

Экспериментальная часть

Исходные гидразиноилхлориды были синтезированы по литературным методикам. Соединения типа **1** получали по реакции Яппа-Клингемана из этилхлорацетата и соответствующей соли диазония [15], а **6** — хлорированием PCl_5 п-толуоилфенилгидразида подобно описанному в [21]. Аллильные ариламины **3** были получены по стандартным процедурам [22]. Растворители использовались без дополнительной очистки, т.к. абсолютирование не повышало выход целевых продуктов. ИК-спектры записывали в таблетках с KBr с использованием UR-20 спектрометра. ЯМР-спектры получены на Varian VXR-300 спектрометре в растворах в дейтерированном DMSO. Значения приведены относительно TMS как внутреннего стандарта. Попарное отнесение сигналов алифатических протонов в соединениях **5** условно. Масс-спектры электронной ионизации регистрировались на приборе MX-1321 (70mEV, 200°C).

Общая методика получения **5(a-j)**

К перемешиваемому раствору **1** (3 ммоль) и **3** (3 ммоль) в 20 мл MeOH прибавляли раствор CH_3ONa (3 ммоль) в 10 мл CH_3OH . Реакционная смесь мгновенно приобретала темно-красную окраску. Раствор перемешивали при комнатной температуре 1 ч и затем 10 ч при 50°C. Реакционную смесь охлаждали, выпавший продукт фильтровали и кристаллизовали из бензола.

Общая методика получения **8(a-c)**

К перемешиваемому раствору **6** (3 ммоль) и **3** (3 ммоль) в 20 мл THF прибавляли по каплям 1 мл триэтиламина. Раствор перемешивали при комнатной температуре 1 ч и затем кипятили 6 ч. После удаления растворителя в вакууме остаток промывали 5 мл воды, высушивали и перекристаллизовывали из изопропанола.

Этил-, 1,4-дифенил-1,4,4a,5,7,7a-гексагидропиено[3,4-e][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5a, C₂₀H₂₁N₃O₄S)

Выход — 0.63 г (53%); Т. пл. — 189-190°C; ИК: $\nu=1735$ (CO), 1620 (CN), 1130, 1300 (SO_2) cm^{-1} ; Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 0.91 т (3H, ^3J 7.4 Гц, CH₃), 3.15 дд (2H, ^2J 13.7 Гц, ^3J 5.5 Гц, 5-H, 7-H), 3.64 дд (1H, ^2J 13.9 Гц, ^3J 5.5 Гц, 5-H), 3.73 дд (1H, ^2J 13.9 Гц, ^3J 6.8 Гц, 7-H), 3.96 кв(2H, ^3J 7.4 Гц, CH₂O), 4.86 м (1H, 4a-H), 5.20 м (1H, 7a-H), 7.01 т (1H, ^3J = 6.1 Гц, ar H), 7.28-7.42 м (9H, ar H); Спектр ЯМР ^{13}C δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 13.5 (CH₃), 50.8 (CH₂O), 51.3 (C-4a), 53.8 (C-5), 55.4 (C-7a), 61.1 (C-7), 116.4, 121.7, 126.1, 126.6, 129.0, 129.3 (ar C), 134.3 (C-3), 141.7, 144.9 (C-ipso), 160.6 (CO); MS-EI: m/z (%) = 399 (M^+ , 100), 171 (25), 144 (9), 118 (34), 104 (37), 92 (43), 77 (95), 65 (10), 51 (23), 39 (17). Найдено, %: C — 60,20; H — 5,41; N — 10,71. Вычислено, %: C — 60,14; H — 5,30; N — 10,52. М 399,47.

Этил-, 1-(4-метилфенил)-4-фенил-1,4,4a,5,7,7a-гексагидропиено[3,4-e][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5b, C₂₁H₂₃N₃O₄S)

Выход — 0.45 г (36%); Т. пл. — 230-231°C; ИК: $\nu=1740$ (CO), 1600 (CN), 1130, 1320 (SO_2) cm^{-1} ; Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 0.91 т (3H, ^3J 7.4 Гц, CH₃), 2.27 с (3H, CH₃(ar)), 3.13 2м (2H,

5-Н, 7-Н), 3.68 м (2Н, 5-Н, 7-Н), 3.96 кв (2Н, ^3J 7.4 Гц, CH_2O), 4.86 м (1Н, 4а-Н), 5.05 м (1Н, 7а-Н), 7.18-7.28 м (7Н, *ar* Н), 7.41 т (2Н, ^3J 7.1 Гц, *ar* Н); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 13.5 (CH_3), 20.3 ($\text{CH}_3(\text{ar})$), 51.4 (CH_2O), 51.6 (С-4а), 53.6 (С-5), 55.6 (С-7а), 61.0 (С-7), 117.4, 125.6, 126.3, 129.3, 129.5 (*ar* С), 131.2 (С-3), 133.6 (*ar* С- CH_3), 142.2, 142.7 (С-*ipso*), 160.7 (СО); MS-EI: m/z (%) = 413 (M^+ , 100), 171 (22), 144 (8), 133 (18), 117 (55), 104 (35), 91 (54), 77 (58), 65 (24), 51 (11). Найдено, %: С — 61,09; Н — 5,48; N — 9,99. Вычислено, %: С — 61,00; Н — 5,61; N — 10,16. М 413,50.

Этил-, 4-фенил-1-[3-(трифторметил)фенил]-1,4,4а,5,7,7а-гексагидротиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5с, C₂₁H₂₀F₃N₃O₄S)

Выход — 0.56 г (40%); Т. пл. — 127-128°C; ИК: $\nu=1735$ (СО), 1600 (СN), 1130, 1340 (SO_2) cm^{-1} ; Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 0.88 т (3Н, ^3J 7.4 Гц, CH_3), 3.10 дд (1Н, ^2J 13.4 Гц, ^3J 4.3 Гц, 5-Н), 3.22 шир. д (1Н, ^2J 14.2 Гц, 7-Н), 3.52 дд (1Н, ^2J 14.2 Гц, ^3J 4.3 Гц, 7-Н), 3.83 дд (1Н, ^2J 13.4 Гц, ^3J 6.9 Гц, 5-Н), 3.95 кв (2Н, ^3J 7.4 Гц, CH_2O), 4.87 м (1Н, 4а-Н), 5.52 м (1Н, 7а-Н), 7.34-7.58 м (9Н, *ar* Н); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 13.4 (CH_3), 49.5 (CH_2O), 50.8 (С-4а), 54.1 (С-5), 55.3 (С-7а), 61.3 (С-7), 111.2, 117.1, 118.4, 127.3, 127.4, 129.4, 130.2 (*ar* С), 124.3 (q, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 274$ Hz, CF_3), 130.3 (С- CF_3), 136.5 (С-3), 140.6, 145.5 (С-*ipso*), 160.4 (СО); MS-EI: m/z (%) = 467 (M^+ , 100), 171 (26), 166 (6), 145 (19), 117 (15), 104 (25), 91 (5), 77 (27). Найдено, %: С — 54,00; Н — 4,21; N — 9,03. Вычислено, %: С — 53,96; Н — 4,31; N — 8,99. М 467,47.

Этил-, 4-(4-метилфенил-1-фенил-1,4,4а,5,7,7а-гексагидротиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5d, C₂₁H₂₃N₃O₄S)

Выход — 0.58 г (47%); Т. пл. — 191-192°C; ИК: $\nu=1740$ (СО), 1610 (СN), 1130, 1290 (SO_2) cm^{-1} ; Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 0.92 т (3Н, ^3J 7.4 Гц, CH_3), 2.31 с (3Н, $\text{CH}_3(\text{ar})$), 3.08 дд (1Н, ^2J 13.6 Гц, ^3J 5.2 Гц, 5-Н), 3.16 шир. д (1Н, ^2J 14.1 Гц, 7-Н), 3.54 дд (1Н, ^2J = 14.1 Гц, ^3J = 5.2 Гц, 5-Н), 3.73 дд (1Н, ^2J 13.6 Гц, ^3J 7.2 Hz, 7-Н), 3.96 кв (2Н, ^3J 7.4 Гц, CH_2O), 4.78 м (1Н, 4а-Н), 5.25 м (1Н, 7а-Н), 6.97 т (1Н, ^3J 6.9 Гц, *ar* Н), 7.19-7.29 м (8Н, *ar* Н); Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 13.5 (CH_3), 20.6 ($\text{CH}_3(\text{ar})$), 50.2 (CH_2O), 51.1 (С-4а), 53.9 (С-7а), 55.7 (С-5), 61.1 (С-7), 115.8, 121.4, 126.7, 129.1, 129.8 (*ar* С), 135.3 (С-3), 136.4 (*ar* С- CH_3), 138.7, 145.0 (С-*ipso*), 160.6 (СО); MS-EI: m/z (%) = 413 (M^+ , 100), 399 (7), 185 (14), 144 (8), 133 (10), 118 (34), 91 (29), 77 (36), 65 (12), 51 (6). Найдено, %: С — 61,10; Н — 5,71; N — 9,99. Вычислено, %: С — 61,00; Н — 5,61; N — 10,16. М 413,50.

Этил-, 1,4-бис(4-метилфенил)-1,4,4а,5,7,7а-гексагидротиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5е, C₂₂H₂₅N₃O₄S)

Выход — 0.73 г (57%); Т. пл. — 233-234°C; ИК: $\nu=1750$ (СО), 1620 (СN), 1130, 1290 (SO_2) cm^{-1} ;

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 0.93 т (3Н, ^3J 7.4 Гц, CH_3), 2.26 с (3Н, $\text{CH}_3(\text{ar})$), 2.30 с (3Н, $\text{CH}_3(\text{ar})$), 3.08 дд (1Н, ^2J 13.9 Гц, ^3J 5.3 Гц, 5-Н), 3.13 дд (1Н, ^2J 13.9 Гц, ^3J 6.8 Гц, 7-Н), 3.58 дд (1Н, ^2J 13.9 Гц, ^3J 5.3 Гц, 5-Н), 3.67 дд (1Н, ^2J 13.9 Гц, ^3J 6.8 Гц, 7-Н), 3.96 кв (2Н, ^3J 7.4 Hz, CH_2O), 4.78 м (1Н, 4а-Н), 5.11 м (1Н, 7а-Н), 7.14-7.21 м (8Н, *ar* Н); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 13.5 (CH_3), 20.3 ($\text{CH}_3(\text{ar})$), 20.6 ($\text{CH}_3(\text{ar})$), 51.4 (CH_2O), 53.8 (С-4а), 55.9 (С-5), 56.1 (С-7а), 61.1 (С-7), 116.7, 126.3, 129.5, 129.8, (*ar* С), 130.7 (С-3), 134.7, 136.1 (*ar* С- CH_3), 139.2, 142.9 (С-*ipso*), 160.7 (СО); MS-EI: m/z (%) = 427 (M^+ , 100), 185 (16), 144 (7), 133 (25), 117 (37), 91 (71), 65 (27). Найдено, %: С — 61,90; Н — 6,01; N — 9,71. Вычислено, %: С — 61,81; Н — 5,89; N — 9,83. М 427,53.

Этил-, 1-(4-метоксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,4,4а,5,7,7а-гексагидротиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5f, C₂₂H₂₅N₃O₅S)

Выход — 0.86 г (65%); Т. пл. — 199-200°C; ИК: $\nu=1735$ (СО), 1620 (СN), 1135, 1330 (SO_2) cm^{-1} ; Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 0.94 т (3Н, ^3J 7.4 Гц, CH_3), 2.27 с (3Н, $\text{CH}_3(\text{ar})$), 3.09 дд (1Н, ^2J 13.9 Гц, ^3J 5.2 Гц, 5-Н), 3.18 шир. д (1Н, ^2J 14.2 Гц, 7-Н), 3.59 дд (1Н, ^2J 13.9 Гц, ^3J 5.2 Гц, 7-Н), 3.74 с (3Н, OCH_3), 3.79 шир. д (1Н, ^2J 14.2 Гц, 5-Н), 3.96 кв (2Н, ^3J 7.4 Гц, CH_2O), 4.77 м (1Н, 4а-Н), 4.88 м (1Н, 7а-Н), 6.94 д (2Н, ^3J 8.9 Гц, *ar* Н), 7.1 д (2Н, ^3J 8.9 Гц, *ar* Н), 7.22 т (4Н, ^3J 8.7 Гц, *ar* Н); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 13.5 (CH_3), 20.4 ($\text{CH}_3(\text{ar})$), 52.1 (CH_2O), 52.3 (С-4а), 53.6 (С-5), 55.3 (С-7а), 56.2 (OCH_3), 60.1 (С-7), 114.2, 120.3, 125.2, 129.7, (*ar* С), 133.8 (С-3), 135.5 (*ar* С- CH_3), 138.8, 140.1 (С-*ipso*), 155.4 (*ar* С- OCH_3), 160.8 (СО); MS-EI: m/z (%) = 443 (M^+ , 100), 149 (6), 133 (10), 121 (37), 118 (9), 91 (15), 77 (9). Найдено, %: С — 59,52; Н — 5,81; N — 9,60. Вычислено, %: С — 59,58; Н — 5,68; N — 9,47. М 443,53.

Этил-, 1-(4-хлорфенил)-4-(4-метилфенил)-1,4,4а,5,7,7а-гексагидротиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5g, C₂₂H₂₃ClN₃O₄S)

Выход — 0.82 г (61%); Т. пл. — 215-216°C; ИК: $\nu=1750$ (СО), 1610 (СN), 1135, 1290 (SO_2) cm^{-1} ; Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 0.91 т (3Н, ^3J 7.4 Гц, CH_3), 2.31 с (3Н, $\text{CH}_3(\text{ar})$), 3.05 дд (1Н, ^2J 13.6 Гц, ^3J 5.2 Гц, 5-Н), 3.17 шир. д (1Н, ^2J 13.9 Гц, 7-Н), 3.49 дд (1Н, ^2J 13.6 Гц, ^3J 5.2 Гц, 5-Н), 3.76 дд (1Н, ^2J 13.9 Гц, ^3J 6.8 Гц, 7-Н), 3.97 кв (2Н, ^3J 7.4 Гц, CH_2O), 4.79 м (1Н, 4а-Н), 5.33 м (1Н, 7а-Н), 7.18-7.36 м (8Н, *ar* Н); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*DMSO-d*₆): 13.5 (CH_3), 20.6 ($\text{CH}_3(\text{ar})$), 49.6 (CH_2O), 50.9 (С-4а), 54.1 (С-5), 55.6 (С-7а), 61.2 (С-7), 116.8, 127.1, 128.9, 129.8 (*ar* С), 124.9 (*ar* С- CH_3), 136.1 (С-3), 136.8 (*ar* С-Cl), 138.2, 144.0 (С-*ipso*), 160.5 (СО); MS-EI: m/z (%) = 447 (M^+ , 100), 185 (17), 133 (8), 117 (25), 111 (9), 91 (24). Найдено, %: С — 56,52; Н — 5,06; N — 9,44. Вычислено, %: С — 56,31; Н — 4,95; N — 9,38. М 447,94.

Этил-, 1-(3-метилфенил)-4-(4-метилфенил)-1,4,4а,5,7,7а-гексагидропиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5h, C₂₂H₂₅N₃O₄S)

Выход — 0.77 г (60%); Т. пл. — 196-197°С; ИК: $\nu=1735$ (CO), 1620 (CN), 1130, 1300 (SO₂) cm⁻¹; Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 0.92 т (3H, ³J 7.4 Гц, CH₃), 2.31 с (6H, CH₃(ar)), 3.07 дд (1H, ²J 13.6 Гц, ³J 5.2 Гц, 5-H), 3.15 дд (1H, ²J 13.9 Гц, ³J 6.9 Гц, 7-H), 3.53 дд (1H, ²J 13.9 Гц, ³J 5.2 Гц, 5-H), 3.73 дд (1H, ²J 13.6 Гц, ³J 6.9 Гц, 7-H), 3.95 кв (2H, ³J 7.4 Гц, CH₂O), 4.76 м (1H, 4a-H), 5.24 м (1H, 7a-H), 6.79 д (1H, ³J 7.4 Hz, ar H) 7.06-7.21 м (7H, arH); Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 13.5 (CH₃), 20.6 (CH₃(ar)), 21.3 (CH₃(ar)), 50.1 (CH₂O), 51.1 (C-4a), 54.0 (C-5), 55.7 (C-7a), 61.1 (C-7), 113.0, 116.3, 122.2, 126.7, 128.9, 129.8 (ar C), 135.3 (C-3), 136.4, 138.4 (ar C-CH₃), 138.7, 145.1 (C-ipso), 160.7 (CO); MS-EI: m/z (%) = 427 (M⁺, 100), 335 (7), 185 (19), 158 (8), 133 (20), 118 (29), 91 (56), 77 (15), 65 (17). Найдено, %: C — 61,74; H — 5,91; N — 9,74. Вычислено, %: C — 61,81; H — 5,89; N — 9,83. М 427,53.

Этил-, 4-(4-фторфенил)-1-фенил-1,4,4а,5,7,7а-гексагидропиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5i, C₂₀H₂₀FN₃O₄S)

Выход — 0.73 г (58%); Т. пл. — 203-204°С; ИК: $\nu=1740$ (CO), 1610 (CN), 1130, 1290 (SO₂) cm⁻¹; Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 0.95 т (3H, ³J 7.4 Гц, CH₃), 3.09 дд (1H, ²J 13.6 Гц, ³J 5.2 Hz, 5-H), 3.18 дд (1H, ²J 14.2 Гц, ³J 6.9 Гц, 7-H), 3.55 дд (1H, ²J 14.2 Гц, ³J 5.2 Гц, 7-H), 3.75 дд (1H, ²J 13.6 Гц, ³J 6.9 Гц, 5-H), 3.97 кв (2H, ³J 7.4 Гц, CH₂O), 4.79 м (1H, 4a-H), 5.29 м (1H, 7a-H), 6.98 т (1H, ³J = 6.1 Гц, arH), 7.3 м (8H, ar H); Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д. (DMSO-d₆): 13.5 (CH₃), 50.2 (CH₂O), 51.1 (C-4a), 53.9 (C-5), 55.8 (C-7a), 61.2 (C-7), 115.7, 121.5, 129.1, (ar C(Ph)), 116.1 (d, ²J_{CF} = 22.8 Hz, ar C), 129.3 (d, ³J_{CF} = 8.7 Hz, ar C) 134.8 (C-3), 137.6, 144.9 (C-ipso), 160.5 (CO) 160.8 (d, ¹J_{CF} = 244.4 Hz, ar C-F); MS-EI: m/z (%) = 417 (M⁺, 100), 408 (5), 189 (20), 122 (26), 95 (27), 91 (51), 77 (66), 51 (17). Найдено, %: C — 57,52; H — 5,02; N — 9,92. Вычислено, %: C — 57,54; H — 4,83; N — 10,07. М 417,46.

Этил-, 4-(4-фторфенил)-1-(4-метилфенил)-1,4,4а,5,7,7а-гексагидропиено[3,4-е][1,2,4]триазин-3-карбоксилат 6,6-диоксид (5j, C₂₁H₂₂FN₃O₄S)

Выход — 0.72 г (56%); Т. пл. — 183-184°С; ИК: $\nu=1740$ (CO), 1610 (CN), 1135, 1320 (SO₂) cm⁻¹; Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 0.94 т (3H, ³J 7.4 Гц, CH₃), 2.26 с (3H, CH₃(ar)), 3.09 дд (1H, ²J 13.5 Гц, ³J 5.2 Гц, 5-H), 3.15 шир. д (1H, ²J 14.4 Гц, 7-H), 3.58 дд (1H, ²J 14.4 Гц, ³J 5.2 Гц, 7-H), 3.69 дд (1H, ²J 13.5 Гц, ³J 6.9 Гц, 5-H), 3.97 кв (2H, ³J 7.4 Гц, CH₂O), 4.79 м (1H, 4a-H), 5.17 м (1H, 7a-H), 7.17-7.33 м (8H, ar H); MS-EI: m/z (%) = 431 (M⁺, 100), 189 (8), 133 (14), 117 (34), 105 (23), 95 (12), 91 (35), 78 (5), 65 (17). Найдено, %: C — 58,52; H — 5,01; N — 9,62. Вычислено, %: C — 58,46; H — 5,14; N — 9,74. М 431,49.

3-(4-Метилфенил)-N,1-дифенил-3а,5,6,6а-тетрагидро-1H-пиено[3,2-с]пирозол-6-амин-4,4-диоксид (8a, C₂₄H₂₃N₃O₂S)

Выход — 0.56 г (45%); Т. пл. — 202-203°С; ИК: $\nu=3300$ (NH), 1615 (CN), 1130, 1335 (SO₂) cm⁻¹; Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 2.36 с (3H, CH₃), 3.51 шир. д (2H, ²J 14.3 Гц, 5-H), 4.47 м (1H, 6-H), 5.15 д (1H, ³J 11.9 Гц, 6a-H), 5.65 д (1H, ³J 11.9 Гц, 3a-H), 6.3 шир. (1H, N-H), 6.72 м (3H, ar H), 6.94 т (1H, ³J 7.2 Гц, ar H), 7.16 т (2H, ³J 7.2 Гц, ar H), 7.3 м (6H, ar H), 7.68 д (2H, ³J 7.8 Гц, ar H); Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 20.9 (CH₃(ar)), 52.7 (C-6), 54.1 (C-5), 69.5 (C-6a), 71.6 (C-3a), 113.4, 114.4, 117.7, 120.9, 126.0, 128.4, 129.2, 129.3 (ar C), 128.3 (C-3), 138.9 (ar C-CH₃), 142.8, 143.8, 146.1 (C-ipso); MS-EI: m/z (%) = 234 (100), 133 (37), 117 (15), 91 (24), 77 (23), 64 (21), 45 (20), 31 (19). Найдено, %: C — 68,92; H — 5,71; N — 9,92. Вычислено, %: C — 69,04; H — 5,55; N — 10,06. М 417,53.

N,3-Бис(4-метилфенил)-1-фенил-3а,5,6,6а-тетрагидро-1H-пиено[3,2-с]пирозол-6-амин-4,4-диоксид (8b, C₂₅H₂₅N₃O₂S)

Выход — 0.79 г (61%); Т. пл. — 204-205°С; ИК: $\nu=3300$ (NH), 1610 (CN), 1130, 1335 (SO₂) cm⁻¹; Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 2.18 с (3H, CH₃), 2.36 с (3H, CH₃), 3.5 дд (2H, ²J 14.3 Гц, ³J 6.0 Гц, 5-H), 4.42 м (1H, 6-H), 5.12 д (1H, ³J 11.4 Гц, 6a-H), 5.65 д (1H, ³J = 11.4 Гц, 3a-H), 6.06 шир. (1H, N-H), 6.63 д (2H, ³J 8.3 Гц, ar H), 6.96 м (3H, ar H), 7.29 м (6H, ar H), 7.67 д (2H, ³J 8.3 Гц, ar H); Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 20.1 (CH₃(ar)), 20.9 (CH₃(ar)), 53.1 (C-6), 54.2 (C-5), 69.5 (C-6a), 71.7 (C-3a), 113.7, 114.4, 120.9, 126.1, 129.2, 129.3, 129.6 (ar C), 126.4 (ar C-CH₃), 128.3 (ar C-CH₃), 138.9 (C-3), 142.7, 143.8, 143.9 (C-ipso); MS-EI: m/z (%) = 234 (100), 133 (37), 117 (15), 91 (24), 77 (23), 64 (21), 45 (20), 31 (19). Найдено, %: C — 69,72; H — 5,81; N — 9,62. Вычислено, %: C — 69,58; H — 5,84; N — 9,74. М 431,56.

N-(4-Хлорфенил)-3-(4-метилфенил)-1-фенил-3а,5,6,6а-тетрагидро-1H-пиено[3,2-с]пирозол-6-амин 4,4-диоксид (8c, C₂₄H₂₂ClN₃O₂S)

Выход — 0.64 г (47%); Т. пл. — 216-217°С; ИК: $\nu=3300$ (NH), 1615 (CN), 1135, 1335 (SO₂) cm⁻¹; Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 2.36 с (3H, CH₃), 3.5 дд (2H, ²J 14.3 Гц, ³J 5.8 Гц, 5-H), 4.45 м (1H, 6-H), 5.14 д (1H, ³J 11.4 Гц, 6a-H), 5.64 д (1H, ³J 11.4 Гц, 3a-H), 6.55 м (1H, N-H), 6.74 д (2H, ³J 11.4 Гц, ar H), 6.93 т (1H, ³J 7.1 Гц, ar H), 7.24 м (8H, ar H), 7.67 д (2H, ³J 7.8 Гц, ar H); Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): 20.9 (CH₃(ar)), 52.7 (C-6), 54.0 (C-5), 69.5 (C-6a), 71.4 (C-3a), 114.3, 114.8, 120.9, 126.1, 128.3, 129.1, 129.3 (ar C), 121.1 (ar C-CH₃), 128.9 (C-3), 139.1 (ar C-Cl), 142.8, 143.8, 145.1 (C-ipso); MS-EI: m/z (%) = 234 (100), 153 (28), 138 (10), 117 (20), 91 (15), 77 (19), 64 (18), 51 (8). Найдено, %: C — 63,82; H — 4,81; N — 9,42. Вычислено, %: C — 63,78; H — 4,91; N — 9,30. М 451,98.

Выводы

1. Изучены реакции C-замещенных нитрил-иминов с 3-аминотиоленами-2.
2. Выделен и охарактеризован ряд тиено-дигидротриазинов и тиено-1Н-пиразолиновых соединений.

3. Установлена низкая 1,3-диполярная активность C-(карбэтокси)-нитрилиминов, которые реагируют как ацилирующие агенты в отличие от активных C,N-диарилнитрилиминов.

4. Обсуждены факторы, определяющие двойственную реакционную способность рассмотренных нитрилиминов.

Литература

1. Huisgen R. // *Angew. Chem.* — 1963. — Vol. 75, №13. — P. 604-637.
2. Sustman R. // *Heterocycles.* — 1995. — Vol. 40, №1. — P. 1-68.
3. Caramella P., Grunanger P. *Nitrile oxides and imines.* Ed. A.Padwa *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry.* — Vol. 1. — Wiley&Sons, New York, 1984. — P. 291-392.
4. Benincori T., Sanniccolo F., Trimarco L. et al. // *J. Phys. Org. Chem.* — 1998. — Vol. 11, №7. — P. 455-466.
5. Froberg P., Kupfer C., Stenger P. et al. // *Arch. Pharm.* — 1995. — Vol. 328, №6. — P. 505-516.
6. Bruche L., Garanti L., Zecchi G. // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I.* — 1984. — Vol. 7. — P. 1427-1429.
7. Anzani F., Croce P.D., Stradi R. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1980. — Vol. 17. — P. 311-313.
8. Shawali A.S., Elsheikh S., Parkanyi C. // *J. Heterocycl. Chem.* — 2003. — Vol. 40, №2. — P. 207-212.
9. Abdallah M.A., Mosselhi M.A.N., Riyadh S.M. et al. // *J. Chem. Res. Miniprint.* — 1998. — Vol. 11. — P. 3038-3046.
10. Shawali A.S., Ali M.M., Naoum M.M., Elansari A.L. // *Tetrahedron.* — 1972. — Vol. 28, №14. — P. 3805-3810.
11. Наместников В.И., Тамм Л.А., Чистоклетов В.Н. // *ЖОХ.* — Т. 55, №3. — С. 695-696.
12. Abu Taher B., Zahra J.A., Abadelah M.M., Hans-Hartwig O. // *Monatsch. Chem.* — 2004. — Vol. 135. — P. 435-439.
13. Abdelhamid A.O., Attabi F.A. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1991. — Vol. 28, №1. — P. 41-44.
14. Bates H.A., Smilowitz L., Rozenblum S.B. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1985. — P. 353-354.
15. Shawali A.S., Albar H.A. // *Canad. J. Chem.* — 1986. — Vol. 64. — P. 871-875.
16. Bellec C., Vinot N., Maitte P. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1986. — Vol. 23. — P. 491-496.
17. Bruche L., Garanti L., Zecchi G. // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I.* — 1982. — №3. — P. 755-758.
18. Garanti L., Zecchi G. // *Tetrahedron Lett.* — 1980. — Vol. 21, №5. — P. 559-560.
19. Мухамедова Л.А., Коноплев М.В., Махмутова С.Ф. и др. // *ХГС.* — 1976. — Т. 12. — С. 1426-1427.
20. Karplus M. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1963. — Vol. 85. — P. 2870-2871.
21. Huisgen R., Seidel M., Waelbillich G. // *Tetrahedron.* — 1962. — Vol. 17. — P. 3-29.
22. Безменова Т.Э., Дульнев П.Г. // *ХГС.* — 1972. — Т. 8. — С. 1193-1195.

Надійшла до редакції 21.02.2008 р.