

УДК 547.979.733

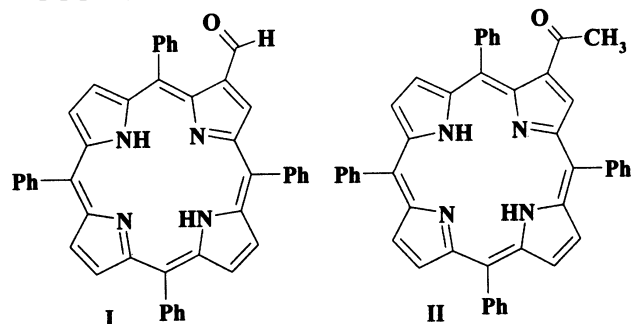
С.В. Водзінський, В.М. Ганевич, Г.М. Кириченко, Ю.В. Ішков

СИНТЕЗ 2-АЦЕТИЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНІЛПОРФІРИНУ

Обробка хлороформно-спиртового розчину 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину розчином діазометану в ефірі приводить водночас з відомим 2-ацетоніл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірином до недоступного раніше 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину. В чистому хлороформі головним продуктом реакції стає 2-ацетил-2,3-циклопропа-5,10,15,20-тетрафенілхлорин.

Функціональні похідні синтетичного 5,10,15,20-тетрафенілпорфірина (ТФП) широко використовуються в хімії порфіринів для отримання низки різноманітних сполук, які мають унікальні фізико-хімічні властивості та використовуються як моделі природних порфіринів [1]. 2-Форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (I) є чи не найдоступнішим тетраарилпорфірином з функціональною групою, його синтетичний потенціал ще далеко не вичерпано [2, 3].

Разом з тим найближчий гомолог порфірину (I) — 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (II) до останнього часу був невідомий. Ацилювання металокомплексів ТФП за Фріделем–Крафтсом приводить до складної суміші продуктів, з якої були виділені димери та продукти внутрішньомолекулярної циклізації [4]. Проте порфірин II, як і I, має бути дуже цікавою та цінною вихідною сполукою для хімії синтетичних порфіринів [5]. Досліджуючи упродовж тривалого часу хімічні властивості формілпорфірину (I) [6], ми задались метою розробити зручний метод отримання ацетилпорфірину (II).



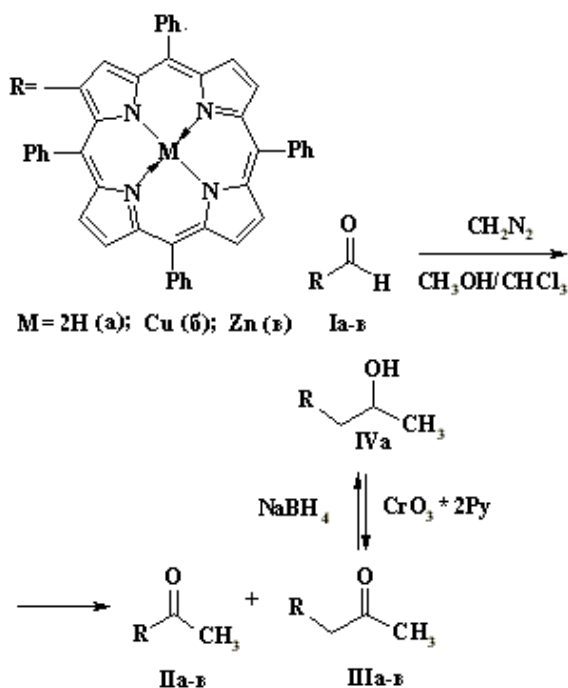
Для досягнення цієї мети ми вирішили скористатись реакцією формілпорфіринів з діазометаном. Взаємодія кетонів та альдегідів з діазоме-

таном широко використовується в органічному синтезі для отримання гомологічних сполук, причому у випадку альдегідів головними продуктами є метилкетони, але у залежності від будови субстрата, розчинника та умов проведення реакції можливе утворення як гомологічних кетонів, так і епоксидів [7, 8].

Взаємодії з діазометаном різноманітних похідних порфіринів, у тому числі й природних, присвячено декілька робіт [9—13], але тільки в одній розглядається його реакція з формілпорфіринами. Диметилловий ефір диформілдейтеропорфірину IX при обробці діазометаном перетворювався на складну суміш продуктів — кетонів, епоксидів та інших неідентифікованих сполук [13].

Ми дослідили реакцію діазометану з 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірином (Ia) та його мідним (Iб) і цинковим (Iв) комплексами.

Взаємодія 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (Ia) з 7-мольним надлишком діазометану у хлороформно-метанольному розчині при кімнатній температурі протягом 18 хв приводить до повного зникнення вихідного порфірину та утворення більш полярної речовини. В ПМР-спектрі цієї речовини поряд з сигналами порфіринових та фенільних протонів у слабких полях ($\delta = 7-9$ м.д.) ми спостерігали два практично однакових за інтенсивністю сигнали метильних протонів при 2.312 та 1.970 м.д., синглет метиленової групи при 4.19 м.д. та 2 широкі синглети центральних NH-протонів при -2.676 та -2.735 м.д. Наявність майже однакових за інтенсивністю сигналів з m/z 656 та 670 у FAB мас-спектрі цієї речовини дозволила нам зробити висновок, що це суміш приблизно рівних частин хроматографічно нероздільних 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (IIa) та 2-ацетоніл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (IIIa). Для роз-



ділення цієї суміші ми скористались добре відомою різницею у реакційноздатності аліфатичних та ароматичних кетонів при їх відновленні до спиртів. Обробка суміші порфіринів IIa і IIIa тетрагідроборатом натрію у суміші розчинників хлороформ—метанол при кімнатній температурі приводила до відновлення 2-ацетонілпорфірину (IIIa) до відповідного спирту (IVa), тоді як 2-ацетилпорфірин (IIa) залишався незмінним. Розділення сполук IIa та IVa колонковою хроматографією на силікагелі не викликало утруднень. Спирт IVa окислювали надлишком комплексу Сарета у дихлорометані з виходом 79 % до вихідного 2-ацетонілпорфірину IIIa, причому виявилось, що останній відновлюється тетрагідроборатом натрію у порфірин IVa з майже кількісним виходом. Таким чином, вихід 2-ацетонілпорфірину IIIa [14] в реакції порфірину Ia з діазометаном дорівнював 30 %.

Мідний комплекс альдегіда Ib реагував з діазометаном повільніше, при 7-кратному надлишку діазометану в хлороформно-метанольному розчині протягом 26 хв утворюється 25 % мідного комплексу ацетилпорфірину IIб та 46 % мідного комплексу ацетонілпорфірину IIIб. На відміну від вільних порфіринів IIa і IIIa мідні комплекси IIб і IIIб добре розділялись за допомогою ТШХ або колонкової хроматографії.

В аналогічних умовах цинковий комплекс альдегіду Ib реагував з діазометаном ще повільніше, ніж мідний комплекс Ib, загальний вихід

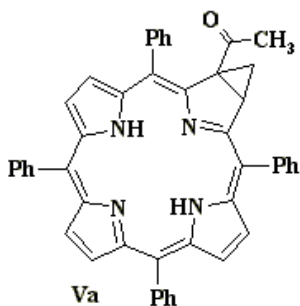
ацетилпорфірину IIв (41 %) та ацетонілпорфірину IIIв (44 %) був вищий, а побічних продуктів у реакції було помітно менше. Цинкові комплекси IIв і IIIв розділялись за допомогою колонкової хроматографії дещо гірше, ніж мідні комплекси IIб та IIIб.

Таким чином, у середовищі $CHCl_3/CH_3OH$ реакція альдегіда Ia та його комплексів Ib, в з діазометаном йшла порівняно швидко, проте ацетилпорфірини IIa–в завжди утворювались у трохи менших кількостях, ніж ацетонілпорфірини IIIa–в. Якщо замість метанола використовувати ізопропанол, час реакції помітно зростає та рахувався вже багатьма годинами, тому ми збільшили кількість діазометану до 10 молей на 1 моль порфірину. У цьому випадку виходи головних продуктів реакції були помірними, причому ацетилпорфіринів (IIa–в) завжди було дещо більше, ніж ацетонілпорфіринів (IIIa–в) (таблиця).

Несподіваний результат ми отримали при проведенні реакції альдегіду Ia з діазометаном у чистому хлороформі без спирта. Реакція йшла швидше, ніж у суміші хлороформу з ізопропанолом, але 2-ацетилпорфірин IIa та 2-ацетонілпорфірин IIIa були в цьому випадку мінорними продуктами. Головним продуктом реакції була менш полярна сполука (Va), якій на підставі мас-спектрометрії, ПМР- та електронної спектроскопії була приписана будова 2-ацетил-2,3-циклопропа-5,10,15,20-тетрафенілхлорину. Так, значення m/z для молекулярного йона сполуки Va, як і IIIa, дорівнювало 670 а.о.м. та відповідало приєднанню до молекули альдегіду Ia двох метиленових груп. У ПМР-спектрі Va ми спостерігали поряд з синглетом метильного протону при 1.823 м.д. сигнали суміжного β -пі-

Виходи продуктів взаємодії альдегідів Ia–в з діазометаном у різних розчинниках при температурі 20 °C

Сполука	$CHCl_3/CH_3OH$, 3:1		$CHCl_3/i-C_3H_7OH$, 3:1		$CHCl_3$	
	Час реакції, хв	Вихід, %	Час реакції, год	Вихід, %	Час реакції, год	Вихід, %
Ia	18	28	25	26	2.5	7
IIa	18	30	25	19	2.5	17
Va	18	0	25	0	2.5	33
IIб	26	25	25	25	2	0
IIIб	26	46	25	20	2	0
IIв	35	41	20	29	11	16
IIIв	35	44	20	23	11	36



рольного протону при 1.554 м.д. та два квадруплета магнітно нееквівалентних метиленових протонів циклопропільного замісника при 4.028 та 2.815 м.д.. Крім того, викривлення площини макроциклу через ателювання екзоциклу проявилось в послабленні ароматичного кільцевого току порфірину, внаслідок чого сигнали його центральних NH-протонів у порівнянні зі сполуками Іа та Іб були зсунуті в більш слабкі поля до -1.706 м.д. Електронний спектр сполуки Va був характерний для хлоринів (порфіринів з відновленим одним подвійним зв'язком) з інтенсивною довгохвильовою смугою при 656 нм.

Утворення хлорину Va можна пояснити первісною атакою діазометану по найбільш електронodefіцитному в макроциклі β -пірольному положенню, сусідньому з формільною групою, з наступною циклізацією та атакою другою молекулою діазометану вже по карбонільному вуглецю. Подібну реакцію утворення циклопропахлорину при приєднанні діазометану по β -пірольному положенню електронodefіцитних 5,10,15,20-тетра(пентафторфеніл)порфірину або цинкового комплексу ТФП спостерігали автори робіт [15, 16].

Спектри ПМР були записані на спектрометрі DPX-300 фірми Bruker з робочою частотою 300.13 МГц, внутрішній стандарт — ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FAB записані на приладі VC 7070 EQ. Десорбція йонів здійснювалась пучком атомів ксенона з енергією 8 кВ з матриці, яка є розчином досліджуваної сполуки у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних йонів визначались при розв'язуючій здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Spesord M-40 в CHCl_3 ($c=10^{-5}$ моль/л). ТШХ здійснювали на пластинках Silufol UV-254, елюент — бензол і бензол-гексан (3:1). Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100, елюент — толуол. Розчин діазометану в ефірі отримували за методикою, описаною в роботі [17], концентрація 0.38 моль/л, реакції карбонільних сполук з діазометаном здійснювали при 20 °С. 2-форміл-

міл-5, 10,15,20-тетрафенілпорфірин Іа отримували, як описано в роботі [18].

Взаємодія альдегідів (Іа-в) з діазометаном в системі розчинників хлороформ—метанол (3:1). До розчину 0.104 г ($1.48 \cdot 10^{-4}$ моль) цинкового комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (Ів) у суміші 30 мл хлороформа та 10 мл метанола додавали 2.74 мл ($1.04 \cdot 10^{-3}$ моль) ефірного розчину діазометану (0.38 моль/л) та перемішували (табл. 1). Потім додавали 0.2 мл оцтової кислоти і розчинник відганяли до сухого залишку при зниженому тиску. Залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (30x1 см).

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатоцинк-2-іл)-пропан-2-он (ІІв). Першу зону збирали, розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували із суміші хлороформ—гексан (1:3). Вихід 0.048 г. $R_f=0.14$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 425 (5.12), 552 (4.12). Мас-спектр, m/z , 732.188 [M^+].

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатоцинк-2-іл)-етанон (ІІв). Вимивали з колонки слідом за сполукою ІІв. Розчинник видаляли, а залишок кристалізували із суміші хлороформ—гексан (1:3). Вихід 0.044 г. $R_f=0.11$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 427 (5.55), 554 (4.25), 595 (3.72). Мас-спектр, m/z , 718.172 [M^+].

Взаємодія альдегідів (Іа-в) з діазометаном у суміші розчинників хлороформ—пропан-2-ол (3:1). До розчину 0.202 г ($2.68 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-форміл-5, 10,15,20-тетрафенілпорфіринатоміді (Іб) у суміші 60 мл хлороформу та 20 мл пропан-2-олу при перемішуванні додавали 7.63 мл ($2.90 \cdot 10^{-3}$ моль) ефірного розчину діазометану. Після закінчення реакції (табл. 1) добавляли 0.4 мл оцтової кислоти, перемішували ще 2 хв та розчинник упарювали до сухого залишку при зниженому тиску. Залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (30x2 см).

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатомідь-2-іл)-пропан-2-он (ІІб). Першу головну зону збирали, розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували із суміші хлороформ—метанол (1:3). Вихід 0.042 г. $R_f=0.36$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 419 (5.71), 541 (4.39). Мас-спектр, m/z , 731.198 [M^+].

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатомідь-2-іл)-етанон (ІІб). Вимивали з колонки слідом за сполукою ІІб. Розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:3). Вихід 0.052 г. $R_f=0.29$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 422 (5.44), 546 (4.16), 584 пл (3.53). Мас-спектр, m/z , 717.183 [M^+].

Взаємодія альдегідів (Ia,в) з діазометаном у хлороформі. До розчину 0.164 г ($2.56 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (Ia) у 55 мл хлороформу при перемішуванні додавали 6.75 мл ($2.56 \cdot 10^{-3}$ моль) ефірного розчину діазометану. Після закінчення реакції (табл. 1) додавали 0.4 мл оцтової кислоти, перемішували ще 2 хв та розчинник відганяли у вакуумі. Залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (45x2 см). Першими з колонки вимивали сліди вихідного альдегіду (Ia), потім невелику кількість неідентифікованих домішок.

1-(5,10,15,20-Тетрафеніл-2,3-циклопропа-2,3-дигідропорфірин-2-іл)-етанон (Va). Виходив з колонки третім у вигляді темно-бузкової зони. Розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:7). Вихід 0.057 г. $R_f=0.23$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.647 м, 8.470 м, 8.410 д (6H, β -пірол.); 8.265 м, 8.147 м, 8.025 м (8H, *o*-феніл); 7.706 м (12H, *m,n*-феніл); 4.028 д.д (1H, циклопропіл. J 8.8, 4.6 Гц); 2.815 д.д (1H, циклопропіл. J 8.8, 4.5 Гц); 1.823 с (3H, CH_3); 1.554 т (1H, β -пірол. J 4.6 Гц); -1.706 уш.с. (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 421$ (5.49), 522 (4.42), 550 (4.35), 602 (4.03), 656 (4.66). Мас-спектр, m/z , 671.275 $[\text{M}+1]^+$.

Другу головну фракцію (суміш сполук IIa і IIIa) збирали, розчинник видаляли та отримували 0.043 г сухого залишку, розчиняли його у 8 мл хлороформу, додавали 4 мл метанолу і 65 мг ($1.71 \cdot 10^{-3}$ моль) тетрагідроборату натрію. Суміш перемішували 25 хв при кімнатній температурі, потім додавали 40 мл води, хлороформний шар відокремлювали, промивали водою (15 млx3), упарювали до сухого залишку, розчиняли у мінімальному об'ємі толуолу та хроматографували на силікагелі (12x1 см).

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-етанон (IIa). Вимивали з колонки першим, розчинник видаляли, а залишок кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:7). Вихід 0.012 г. $R_f=0.17$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.985 д, 8.894 м, 8.776 с (7H, β -пірол.); 8.212 м (8H, *o*-феніл); 7.753 м (12H, *m,n*-феніл); 2.312 с (3H, CH_3); -2.676 уш.с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 424$ (5.52), 520 (4.22), 556 (3.77), 598 (3.63), 655 (3.64). Мас-спектр, m/z , 657.258 $[\text{M}+1]^+$.

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-пропан-2-ол (IVa). Вимивали з колонки другим, розчинник видаляли, а залишок кристалізували з етанолу. Вихід 0.029 г. $R_f=0.06$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.865 с, 8.770 м, 8.635 д (7H, β -пірол.); 8.212

м, 8.118 м (8H, *o*-феніл); 7.765 м (12H, *m,n*-феніл); 4.029 уш.с (1H, OH); 3.005 с (2H, CH_2); 1.470 м (1H, CH), 1.118 д (3H, CH_3 , J 3.5 Гц); -2.735 уш.с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 420$ (5.36), 516 (4.03), 550 (3.54), 591 (3.50), 646 (3.28). Мас-спектр, m/z , 673.291 $[\text{M}+1]^+$.

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-пропан-2-он (IIIa). До розчину 0.042 г ($6.24 \cdot 10^{-5}$ моль) спирту IVa у 3 мл дихлорометану при кімнатній температурі додавали 0.108 г ($4.2 \cdot 10^{-4}$ моль) комплексу Сарета та перемішували протягом 17 год. Суміш здобувала яскраво-зелений колір, який у процесі реакції змінювався на червоно-фіолетовий. Потім фільтрували через оксид алюмінію, промивали бензолом, розчинник упарювали до сухого залишку при зниженому тиску, залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (12x1 см). Кетон (IIIa) збирали, толуол відганяли, залишок кристалізували з метанолу. Вихід 0.033 г (79 %). $R_f=0.18$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.780 м, 8.630 м, 8.570 д (7H, β -пірол.); 8.235 м, 8.059 д (8H, *o*-феніл); 7.759 м (12H, *m,n*-феніл); 4.109 с (2H, CH_2); 1.970 с (3H, CH_3); -2.735 уш.с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 421$ (5.53), 516 (4.21), 549 (3.77), 592 (3.66), 647 (3.41). Мас-спектр, m/z , 671.274 $[\text{M}+1]^+$.

РЕЗЮМЕ. Обработка хлороформно-спиртового раствора 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина раствором диазометана в эфире приводит наряду с известным 2-ацетонил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином к недоступному ранее 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенилпорфиру. В чистом хлороформе основным продуктом этой реакции является 2-ацетил-2,3-циклопропа-5,10,15,20-тетрафенилхлорин.

SUMMARY. The treatment of the chloroform-alcohol solution of 2-formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine by the diazomethane dissolved in diethyl ether led to the formation of recently known 2-acetonyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine along with undescribed 2-acetyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine. In pure chloroform the major product of this reaction was 2-acetyl-2,3-cyclopropa-5,10,15,20-tetraphenylchlorine.

1. Аскаргов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. -М.: Наука, 1985.
2. Пономарев Г.В., Маравин Г.Б. // Химия гетероцикл. соединений. -1982. -№ 1. -С. 59—64.
3. Senge M.O., Rosler B., Gersdorff J. et al. // Tetrahedron Lett. -2004. -45, № 17. - P. 3363—3367.
4. Jeandon C., Ruppert R., Richeter S., Callot H.J. // Org. Lett. -2003. -5, № 9. -P. 1487—1489.

5. Boyle R. W., Fox S. // Tetrahedron. -2006. -**62**, № 43. -P. 10039—10054.
6. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Бардай Л.П., Водзинский С.В. // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, № 3. -С. 461—464.
7. Гутше К.Д. Органические реакции / Ред. Р. Адамс. -М.: Изд-во иностр. лит., 1956. -Т. 8. -С. 469.
8. Марч Дж. Органическая химия. -М.: Мир, 1988. -Т. 4. -С. 148.
9. Jeandon C., Ruppert R., Richeter S., Callot H.J. // Org. Lett. -2003.-**5**, № 9. -P. 1487—1489.
10. Kozurev A.N., Alderfer J.L., Robinson B.C. // Tetrahedron. -2003. -**59**, № 4. -P. 499—504.
11. Kozurev A.N., Alderfer J.L., Dougherty T.J., Pandey R.K. // Angew. Chem. Int. Ed. -1999. -**38**, № 1—2. -P. 126—128.
12. Kozurev A.N., Alderfer J.L., Dougherty T.J., Pandey R.K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1998. -№ 10. -P. 1083, 1084.
13. Kenner G W., McCombie S.W., Smith K.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. -1973. -P. 2517—2523.
14. Kahl S.B., Schaeck J.J., Koo M-S. // J. Org. Chem. -1997. -**62**, № 6. -P. 1875—1880.
15. Callot H.J. // Bull. Soc. Chim. France. -1972. -№ 11. -P. 4387—4391.
16. Desjardins A., Flemming J., Sternberg E.D. Dolphin D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -2002. -№ 22. -P. 2622, 2623.
17. де Боер Т., Бэкер Х. Синтезы органических препаратов / Ред. Н.Дж. Леонард. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -Т. 8. -С. 7.
18. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Грушевая Ж.В. // Журн. орган. химии. -1993. -**29**, № 11. -С. 2270—2274.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 07.12.2007

УДК 547.818.1; 547.789.1

В.Д. Дяченко

КРОСС-РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 2,6-ДИАМИНО-4-АРИЛ-4Н-ТИОПИРАН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАЗОЛОВ

Кросс-рециклизацией 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилов с α-бромкетонами синтезированы 3-арил-2-[4-арил(кумарин-3-ил, циклопропил)тиазол-2-ил]акрилонитрилы.

Ранее [1—5] показано, что 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилы способны к рециклизации в кипящем этаноле в присутствии аминов в 6-амино-4-арил-3,5-дициано-пиридин-2-(1Н)-тионы. Введение в данную реакцию N-морфолино-1-циклопентена привело к реализации *кросс-рециклизации* и образованию 4-арил-2-тиоксо-2,5,6,7-тетрагидро-1Н-[1]пиридин-3-карбонитрилов [6]. Отметим, что *кросс-рециклизация* указанных выше тиопиранов с илидами пиридиния заканчивается образованием замещенных 3-(1-пиридилио)-5-циано-3,4-*транс*-1,2,3,4-тетрагидро пиридин-6-тиолатов [7], а с 1,3-дикарбонильными соединениями — 4-арил-3-цианопиридин-2-(1Н)-тионов и 2-амино-4-арил-7,7-диметил-5-оксо-3-циано-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-бензо[*b*]пиранов [8].

В настоящей работе исследована новая *кросс-рециклизация* 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилов I с α-бромкетонами II. Показано, что она протекает в кипящем пропаноле и за-

канчивается образованием 3-арил-2-[4-арил(кумарин-3-ил, циклопропил)тиазол-2-ил]акрилонитрилов III (метод А).

Вероятная схема образования соединений III включает раскрытие тиопиранового цикла с образованием интермедиата IV, распадающегося далее на малонодинитрил V и арилметилендицианотиоацетамид VI. Последний процесс можно рассматривать как ретро-реакцию Михаэля [9], так как именно по Михаэлю были получены соединения I [1, 10—12]. Затем интермедиаты VI алкилируются α-бромкетонами по атому S с образованием тиоэфиров VII, которые внутримолекулярно циклоконденсируются в тиазолы Ганча III.

Строение 3-арил-2-[4-арил(гетерил)тиазол-2-ил]акрилонитрилов III подтверждено встречным синтезом по реакции Ганча — из тиамидов акриловой кислоты VI и α-бромкетонов II (метод Б), а также физико-химическими и спектральными методами (экспериментальная часть, табл. 1, 2). Так, в ИК-спектрах соединений III присутствуют ха-

© В.Д. Дяченко, 2008