

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-пиридинио)-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].

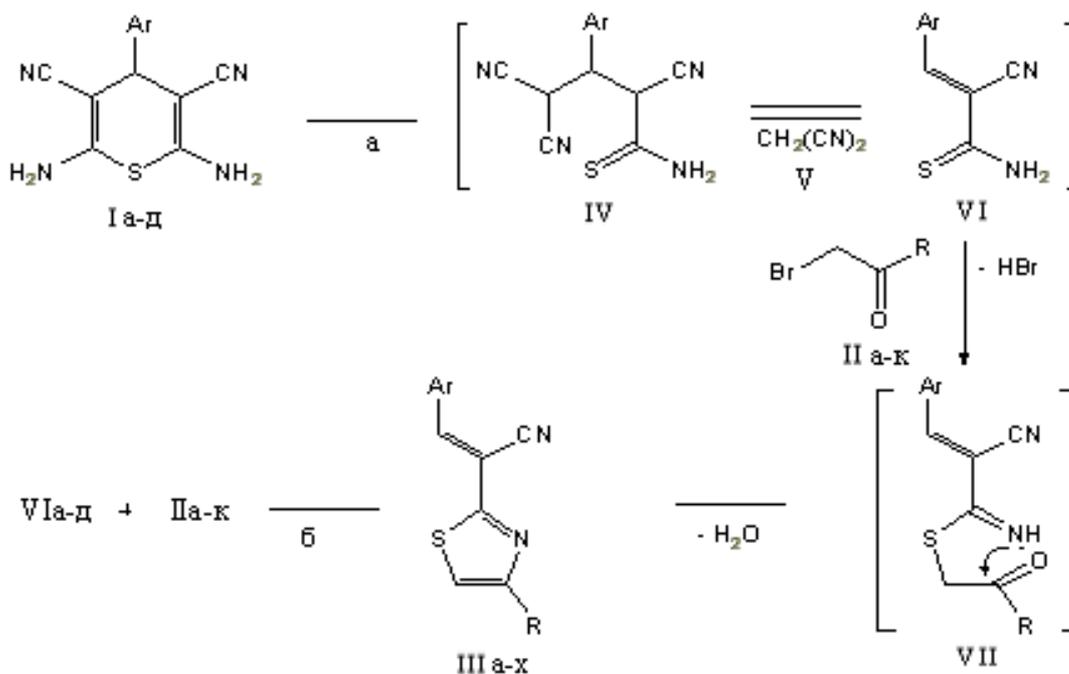
В настоящей работе исследована новая *кросс-рециклизация* 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилов I с α-бромкетонами II. Показано, что она протекает в кипящем пропаноле и за-

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



- I, VI а: Ar = 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; I, VI б: Ar = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; I, VI в: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; I, VI г: Ar = Ph; I, VI д: Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 II а: R = кумарин-3-ил; II б: R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; II в: R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; II г: R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; II д: R = 4-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 II е: R = 2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; II ж: R = циклопропил; II з: R = Ph; II и: R = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; II й: R = 4-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 II к: R = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 III а: Ar = 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III б: Ar = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = циклопропил; III в: Ar = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III г: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III д: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 III е: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III ж: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III з: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = кумарин-3-ил; III и: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III й: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III к: Ar = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III л: Ar = Ph, R = 4-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III м: Ar = Ph, R = 2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III н: Ar = Ph, R = кумарин-3-ил; III о: Ar = Ph, R = циклопропил; III п: Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = циклопропил; III р: Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Ph; III с: Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III т: Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III у: Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = кумарин-3-ил; III ф: Ar = R = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; III х: Ar = 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = 4-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

ракетрические полосы поглощения валентных колебаний сопряженной цианогруппы в области 2210—2228 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются как сигналы протонов ароматических заместителей в соответствующих областях δ (табл. 2), так и сигналы протонов Н<sup>3</sup> винильного фрагмента и Н<sup>5</sup> тиазольного цикла в виде синглетов при δ 8.17—8.89 и 7.50—8.61 м.д. соответственно, что согласуется с данными литературы [13—16]. Численное значение молекулярного иона в масс-спектрах соединений III в,е,м отвечает “азотному правилу” [17], а присутствие в них иона [M+2]<sup>+</sup> с I<sub>отн</sub> = 4 % свидетельствует о наличии в молекулах III по одному атому S [18].

Температуры плавления синтезированных соединений определяли на блоке Кофлера. Масс-спектры соединений III в,е,м записывали на спек-

трометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник. ИК-спектры регистрировали на приборе ИКС-40 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов соединений в DMSO-d<sub>6</sub> получали на приборах Bruker WP-100SY (100 МГц) (соединения III а,б, и,о-т,ф,х), Gemini-200 (199.975 МГц) (соединения III г-ж,и-л), Bruker AC-200 (200.13 МГц) (соединения III з,н,у) и Bruker DRX-500 (500.13 МГц) (соединения III в,м), внутренний стандарт ТМС. Чистоту полученных соединений определяли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон-гексан (3:5), проявители — пары иода и УФ-облучение. Константы, данные элементного анализа и спектральные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

Т а б л и ц а 1

Выход, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных соединений III а-х

Соединение	Выход, %, метод А/Б	$T_{пл}$ , °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
III а	64/72	62–63	77.21	6.28	7.44	$C_{24}H_{24}N_2S$	77.38	6.49	7.52
б	66/85	171–173	60.46	3.68	13.95	$C_{15}H_{11}N_3O_2S$	60.59	3.73	14.13
в	53/71	235–237	61.72	3.04	11.95	$C_{18}H_{11}N_3O_3S$	61.88	3.17	12.03
г	66/87	119–120	67.71	4.83	10.66	$C_{22}H_{19}N_3O_2S$	67.85	4.92	10.79
д	64/70	206–208	70.28	3.58	10.12	$C_{24}H_{15}N_3O_2S$	70.40	3.69	10.26
е	52/60	239–241	61.72	2.99	11.87	$C_{18}H_{11}N_3O_3S$	61.88	3.17	12.03
ж	68/71	202–204	61.48	2.75	11.83	$C_{18}H_{10}FN_3O_2S$	61.53	2.87	11.96
з	59/72	253–255*	62.73	2.61	10.32	$C_{21}H_{11}N_3O_4S$	62.84	2.76	10.47
и	65/79	157–158	65.58	3.59	11.97	$C_{19}H_{13}N_3O_2S$	65.69	3.77	12.10
й	74/93	208–209	52.31	2.30	10.08	$C_{18}H_{10}BrN_3O_2S$	52.44	2.45	10.19
к	57/72	229–231**	58.69	2.61	11.33	$C_{18}H_{10}ClN_3O_2S$	58.78	2.74	11.42
л	70/91	84–85	76.62	5.70	8.04	$C_{22}H_{20}N_2S$	76.71	5.85	8.13
м	52/64	169–171	70.95	3.86	9.07	$C_{18}H_{12}N_2OS$	71.03	3.97	9.20
н	69/84	192–193	70.64	3.28	7.71	$C_{21}H_{12}N_2O_2S$	70.77	3.39	7.86
о	72/81	77–79	71.32	4.65	10.97	$C_{15}H_{12}N_2S$	71.40	4.79	11.10
п	55/71	108–110	76.69	4.82	8.41	$C_{21}H_{16}N_2S$	76.80	4.91	8.53
р	73/85	167–169	78.94	4.32	7.55	$C_{24}H_{16}N_2S$	79.09	4.43	7.69
с	64/92	191–193	64.94	3.29	6.14	$C_{24}H_{15}BrN_2S$	65.02	3.41	6.32
т	76/89	188–190	72.07	3.66	6.91	$C_{24}H_{15}ClN_2S$	72.26	3.79	7.02
у	73/90	207–209	74.85	3.69	6.32	$C_{27}H_{16}N_2O_2S$	74.98	3.73	6.48
ф	65/82	203–205	81.65	4.33	6.19	$C_{30}H_{20}N_2S$	81.79	4.58	6.36
х	51/77	120–121	79.84	5.60	6.52	$C_{28}H_{24}N_2S$	79.96	5.75	6.66

\* Сублимирует при 200 °С; \*\* при 180 °С.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений III а-х

Соединение	ИК-спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$ CN; C=O; O–H	$H^3$ , с; $H^5$ тиазола, с	Спектр ЯМР $^1H$ , $\delta$ , м.д., КССВ, $J$ , Гц (другие сигналы)
III а	2214	8.32; 8.16	7.95 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.04$ ); 7.82 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.68$ ); 7.34 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.04$ ); 7.21 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.68$ ); 2.63–2.84 (4H, м, $2CH_2$ ); 1.33–1.74 (4H, м, $2CH_2$ ); 1.21 (3H, т, Me, $J=7.22$ ); 0.91 (3H, т, Me, $J=7.31$ )
б	2210	8.29; 7.50	8.32 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.43$ ); 8.18 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.43$ ); 2.02–2.31 (1H, м, $H^1$ циклопропана); 0.82–1.14 (4H, м, $2CH_2$ )
в	2217; 3590	8.43; 8.39	10.40 (1H, ш.с, OH); 8.11–8.32 (5H, м, $H_{аром}$ ); 7.19 (1H, т, $H_{аром}$ , $J=6.82$ ); 6.97 (1H, д, $H_{аром}$ , $J=7.94$ ); 6.89 (1H, д, $H_{аром}$ , $J=8.12$ )
г	2215	8.87; 8.46	8.43 (1H, д, $H_{аром}$ , $J=6.78$ ); 8.34 (1H, д.д, $H_{аром}$ , $J=8.10$ ); 8.01 (1H, с, $H_{аром}$ ); 7.89 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.94$ ); 7.82 (1H, т, $H_{аром}$ , $J=8.20$ ); 7.21 (2H, д, $H_{аром}$ , $J=7.94$ ); 2.64 (2H, т, $CH_2$ , $J=7.72$ ); 1.56–1.68 (2H, м, $CH_2$ ); 1.28–1.47 (2H, м, $CH_2$ ); 0.95 (3H, т, Me, $J=7.18$ )

Соединение	ИК-спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ CN; C=O; O-H	$\text{H}^3$ , с; $\text{H}^5$ тиазола, с	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д., КССВ, $J$ , Гц (другие сигналы)
д	2222	8.89; 8.50	8.44 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 8.35 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 8.24 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 8.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.09$ ); 7.83 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 7.68 (4H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.20$ ); 7.45 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.14$ ); 7.35 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.50$ )
е	2219; 3608	8.88; 8.45	9.43 (1H, ш.с, OH); 8.42 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.96$ ); 8.35 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 7.85 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.96$ ); 7.71–7.83 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
ж	2221	8.87; 8.47	8.42 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.64$ ); 8.34 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.98$ ); 8.15 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 8.05 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.83 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 7.19 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.30$ )
з	2215; 1718	8.79; 8.61	8.92 (1H, с, $\text{H}^4$ кумарина); 8.57 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 8.49 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.34$ ); 8.38 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.38$ ); 7.87 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.66 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.41$ ); 7.39 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
и	2224	8.85; 8.43	8.32 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.75$ ); 7.21 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.75$ ); 7.81 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.72$ ); 7.26 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.72$ ); 2.35 (3H, с, Me)
й	2213	8.86; 8.46	8.42 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 8.34 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 8.21 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.95 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.58$ ); 7.82 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.10$ ); 7.56 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.58$ )
к	2218	8.87; 8.47	8.43 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.24$ ); 8.33 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.24$ ); 8.19 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 8.03 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.52$ ); 7.82 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.08$ ); 7.42 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.52$ )
л	2226	8.28; 7.92	8.02 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.86 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.16$ ); 7.53 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.21 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.16$ ); 2.65 (2H, т, $\text{CH}_2$ , $J=7.24$ ); 1.58–1.79 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 1.25–1.51 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 0.96 (3H, т, Me, $J=7.24$ )
м	2216; 3575	8.25; 8.23	10.59 (1H, ш.с, OH); 8.08 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.82$ ); 8.02 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.53 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.16 (1H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 6.85–6.97 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
н	2228; 1714	8.51; 8.34	8.82 (1H, с, $\text{H}^4$ кумарина); 8.08 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.85 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.85$ ); 7.51–7.69 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.39 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.32$ )
о	2220	8.19; 7.45	7.97 (2H, м, Ph); 7.56 (3H, м, Ph); 2.02–2.23 (1H, м, $\text{H}^1$ циклопропана); 0.84–1.03 (4H, м, $2\text{CH}_2$ )
п	2219	8.17; 7.84	8.06 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.32$ ); 7.78 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.32$ ); 7.39–7.67 (5H, м, Ph); 2.01–2.34 (1H, м, $\text{H}^1$ циклопропана); 0.82–1.04 (4H, м, $2\text{CH}_2$ )
р	2213	8.39; 8.29	7.71–8.15 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.33–7.62 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
с	2217	8.34; 8.28	8.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.32$ ); 7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.44$ ); 7.41–7.85 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
т	2225	8.36; 8.29	8.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.41$ ); 7.94 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.48$ ); 7.74 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.41$ ); 7.33–7.69 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
у	2220; 1715	8.52; 8.38	8.88 (1H, с, $\text{H}^4$ кумарина); 8.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.25$ ); 8.29–8.41 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.22 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.88$ ); 7.61 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.88$ ); 7.35–7.54 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
ф	2225	8.41; 8.29	8.15 (4H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.95$ ); 7.84 (4H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=7.95$ ); 7.71 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.32–7.64 (6H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ )
х	2219	8.37; 8.21	8.05 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=6.99$ ); 7.71–7.99 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.49 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=6.99$ ); 7.29 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$ , $J=8.44$ ); 2.62 (2H, т, $\text{CH}_2$ , $J=7.72$ ); 1.11–1.78 (4H, м, $2\text{CH}_2$ ); 0.91 (3H, т, Me, $J=7.18$ )

3-Арил-2-[4-арил(кумарин-3-ил, циклопропил)тиазол-2-ил]акрилонитрилы (III а-х). Метод А. Смесь 10 ммоль тиопирана I и 10 ммоль  $\alpha$ -бромкетона II в 30 мл пропанола кипятили с обратным холодильником 10 ч и горячей отфильтровывали через складчатый фильтр. Через сутки осадок отделили, промывали пропанолом и гексаном, перекристаллизовывали из *n*-бутанола (табл. 1, 2).

Масс-спектр соединения III в,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 351 (4)  $[M+2]^+$ , 350 (22)  $[M+1]^+$ , 349 (100)  $[M]^+$ , 348 (43)  $[M-1]^+$ , 302 (31), 149 (18), 121 (56), 89 (23), 77 (15), 63 (8), 51 (9), 39 (3).

Масс-спектр соединения III е,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 351 (4)  $[M+2]^+$ , 350 (22)  $[M+1]^+$ , 349 (100)  $[M]^+$ , 348 (29)  $[M-1]^+$ , 301 (22), 150 (39), 121 (43), 105 (10), 91 (8), 78 (12), 51 (7), 40 (3).

Масс-спектр соединения III м,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 306 (4)  $[M+2]^+$ , 303 (26)  $[M+1]^+$ , 304 (100)  $[M]^+$ , 303 (94)  $[M-1]^+$ , 287 (10), 271 (9), 155 (11), 140 (12), 121 (66), 89 (22), 77 (23), 69 (8), 45 (11), 39 (12).

Метод Б. Смесь 10 ммоль алкена VI и 10 ммоль  $\alpha$ -бромкетона II в 20 мл ДМФА при 20 °С перемешивали 30 мин и оставляли. Через сутки реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. После перекристаллизации из *n*-бутанола получали соединения III а-х, идентичные по температуре плавления и  $R_f$ , полученным по методу А.

РЕЗЮМЕ. Кросс-рециклізацією 2,6-діаміно-4-арил-4Н-тіопіран-3,5-дикарбонітрилів з  $\alpha$ -бромкетонами синтезовано 3-арил-2-[4-арил(кумарин-3-іл, циклопропіл)тіазол-2-іл]акрилонітрили.

SUMMARY. 3-Aryl-2-[4-aryl(coumarin-3-yl, cyclopropyl)thiazol-2-yl]acrylonitriles were prepared by cross-recyclization of 4-aryl-2,6-diamino-4H-thiopyran-3,5-dicarbonitriles with  $\alpha$ -bromketones.

Национальный педагогический университет  
им. Тараса Шевченко, Луганск

Поступила 07.09.2007

УДК 539.26

А.В. Дудко, В.В. Бонь, А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, В.И. Пехньо

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 1-АМИНОЭТИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Предложен оптимизированный метод синтеза 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты с выходом конечного продукта 67.4 %. Показано, что основной причиной низкого выхода при проведении реакции синтеза по известной методике является недостаток хлороводорода, образующегося в среде синтеза. Молекулярная

© А.В. Дудко, В.В. Бонь, А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, В.И. Пехньо, 2008

1. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Нестеров В.Н. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -25, вып. 6. -С. 1323—1330.
2. Шаранин Ю.А., Промоненков В.К., Шестопалов А.М. и др. // Там же. -1989. -25, вып. 3. -С. 622—628.
3. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Шаранин Ю.А. и др. // Там же. -1997. -33, вып. 7. -С. 1084—1087.
4. Frolova N.G., Zav'yalova V.K., Litvinov V.P. // 12<sup>th</sup> Symp.on Chemistry of Heterocyclic Compounds and 6<sup>th</sup> Blue Danube Symp. on Heterocyclic Chemistry. -Brno, Czech. Republic, September 1-4. -1996. -P. 45.
5. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Нестеров В.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -1997. -№ 12. -С. 1655—1663.
6. Дяченко В.Д., Дяченко А.Д. // Журн. орган. химии. -2007. -43, вып. 2. -С. 286—291.
7. Шестопалов А.М., Шаранин Ю.А., Литвинов В.П. // Там же. -1991. -27, вып. 6. -С. 1349—1356.
8. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М. // Там же. -1989. -25, вып. 6. -С. 1331—1335.
9. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. -М.: Химия, 1976. -С. 284.
10. Abdel G.F.M., Sallam M.M.S., Sherif M. et al. // Liebig's Ann. Chem. -1986. -№ 9. -P. 1639—1644.
11. Матросова С.В., Завьялова В.К., Литвинов В.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1991. -№ 7. -С. 1643—1646.
12. Quintela J.M., Moreira M.J., Peinador C. // Heterocycles. -2000. -52, № 1. -P. 333—348.
13. Dyachenko V.D., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Mendeleev commun. -1998. -№ 1. -P. 23—24.
14. Гончаренко М.П., Шаранин Ю.А. // Журн. орган. химии. -1993. -29, вып. 7. -С. 1465—1479.
15. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К. и др. // Там же. -1984. -20, вып. 7. -С. 1539—1553.
16. Гончаренко М.П., Шаранин Ю.А., Туров О.В. // Там же. -1993. -29, вып. 8. -С. 1610—1618.
17. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И. и др. Основы масс-спектрологии органических соединений. -М.: МАИК "Наука"/Интерпериодика, 2001. -С. 286.
18. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1977. -С. 422.