

ISSN 0453-8048

**Вісник
Харківського
Національного
Університету**

**№ 731
ХІМІЯ
Вип. 14 (37)**

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical series. Issue 14(37).

Заснований 1935 року як
“Труди інституту хемії при Харківському державному університеті”

Харків 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 9 Об энтропийных инвариантах многоэлектронных волновых функций. **А. В. Лузанов**
14 Элементарные оценки электронных и топологических индексов ахиральных нанотрубок.
А. В. Лузанов
19 Ферромагнитное упорядочение в модели Хаббарда с сильным отталкиванием.
В. О. Черановский, А. А. Кравченко
25 Об аппроксимации потенциальной функции в проблеме решения радиального уравнения Шредингера. **В. В. Иванов, Т. А. Клименко, А. А. Толстая**
30 Термодинамика спиновых цепочек, имеющих топологию «гребенки». **А. О. Гладкий,**
А. В. Любезный, В. О. Черановский
37 Термодинамика смесей дипольных и квадрупольных твердых сфер. **Г. Б. Литинский**
41 Молекулярно-динамическое моделирование жидкого ацетонитрила и раствора Li⁺ в нем
внутри углеродных нанотрубок с помощью пакета MDCNT. **О. Н. Калугин, В. В. Чабан,**
Я. В. Колесник

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

- 59 О природе трехполосной флуоресценции дифлавонолов. **В. В. Мороз, А. Д. Рошаль,**
В. Г. Пивоваренко
69 Алкилирование производных 5-ацетил-4-фенил-3,4-дигидропиrimидин-(1Н)-2-тиона.
М. А. Колосов, В. Д. Орлов, Ю. М. Васильева
74 Синтез и спектральные свойства нового производного пиразолоизохинолона. **А. Ю. Ба-**
рабан, Л. Л. Лукацкая, А. А. Верезубова, Л. М. Птягина, А. О. Дорошенко
81 Вивчення продуктів взаємодії ариламідів β-ароїл-акрилових кислот з 1,2-діаміно-4-
фенілімідазолом. **Н. М. Колос, Л. Ю. Коваленко, Т. В. Беръозкіна**
86 Кросс-рециклизация 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов с алкилирующими
реагентами. **В. Д. Дяченко, Т. А. Рыльская, С. В. Савчук**
90 Природа гетероатома и фотофизические характеристики перспективных флуоресцент-
ных зондов - гетероаналогов 3-гидроксихромона. **Д. А. Свечкарев, А. О. Дорошенко**
94 1-(2-Бензимидазолил)-3-арилпропеноны. **В. Д. Орлов, В. Н. Котляр, Ю. Н. Суров,**
А. П. Шкумат

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 101 Алифатические карбоновые кислоты как новые модификаторы для разделения 2,4-
динитрофенильных производных аминокислот методом мицеллярной жидкостной хрома-
тографии. **А. П. Бойченко, А. Ю. Куликов, Л. П. Логинова**
112 Тест-плёнки для обнаружения и полуколичественного определения первичных аромати-
ческих аминов. **Л. П. Логинова, О. Ю. Нестеренко**

547.789.1; 547.818.1

КРОСС-РЕЦІКЛІЗАЦІЯ 4-АРИЛ-2,6-ДІАМИНО-3,5-ДІЦІАНО-4Н-ТИОПИРАНОВ С АЛКІЛІРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

© 2006 В. Д. Дяченко, Т. А. Рыльская, С. В. Савчук

Изучена кросс-рециклизация 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов с алкилирующими реагентами, в результате которой получены замещенные 3-арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилы, S-[6-амино-4-(3-хлорфенил)-3,5-дицианопиридин-2-ил]тиоацетат и 3,6-диамино-4-(4-изопропилфенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид.

Ранее показано, что 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопираны склонны к кросс-рециклизации с участием илидов пиридина [1] и кетонов [2], заканчивающейся образованием замещенных тетрагидропиридинов и 4Н-пиранов соответственно.

В данной работе изучен новый вариант кросс-рециклизации 2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов Ia-g с участием морфолина и алкилирующих реагентов – α-бромуketонов IIa-k, α-хлорацетамида и уксусного ангидрида. Найдено, что в ходе данных трансформаций, протекающих в кипящем этаноле, образуются замещенные 3-арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилы IIIa-o, 3,6-диамино-4-(3-хлорфенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид IV и S-[6-амино-4-(3-хлорфенил)-3,5-дицианопиридин-2-ил]тиоацетат V соответственно. Путь реакции, по-видимому, включает раскрытие тиопиранового цикла с образованием интермедиата VI, распадающегося далее до замещенных тиоамидов акриловой кислоты VII. Последние взаимодействуют с α-бромуketонами IIa-k, в результате чего образуются тиазолы Ганча IIIa-o (метод А) [3], полученные также встречным синтезом при конденсации ароматических альдегидов VIIa-g с CH-кислотами IXa-k (метод Б) [4]. Отметим перспективность замещенных тиазолов при создании препаратов для лечения сердечно-сосудистых заболеваний [5] и противоопухолевых средств [6, 7].

Если в рассматриваемой кросс-рециклизации заменить α-бромуketоны II на α-хлорацетамид, то продуктом реакции является замещенный тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид IV, изоструктурные аналоги которого обладают противомикробной активностью [8-10]. Его образование стало возможным в результате рециклизации тиопирана Ia в соль X, что установлено нами ранее [11, 12]. Дальнейшее алкилирование ее α-хлорацетамидом приводит к органическому сульфиду XI, который в условиях реакции внутримолекулярно циклизуется в имин XII, стабилизирующийся в виде замещенного 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамида IV.

Кипячение 4Н-тиопирана Iб в этаноле, а затем кипячение образующейся реакционной массы в присутствии уксусного ангидрида приводит к ацилированию интермедиата X по атому серы и образованию тиоэфира V.

Строение синтезированных соединений подтверждено ИК-, ЯМР ¹Н- и масс-спектроскопией (экспериментальная часть, табл. 1).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на приборах «Bruker WP-100 SY» (100 МГц) (соединения Шв-ж, и, м), «Gemini-200» (199.975 МГц) (соединения IIIa, к), «Bruker AC-200» (200.13 МГц) (соединения IIIб, й, н), «Bruker AM-300» (300.13 МГц) (соединение IIIз), «Varian Mercury – 400» (400.397 МГц) (соединения Ia, IIIл, IV, V) и «Bruker DRx500» (500.13 МГц) (соединение IIIо) в DMSO-d₆, внутренний стандарт – TMC. ИК спектры получали на приборе «ИКС-40» в вазелиновом масле. Масс-спектры соединений IIIн, о записывали на приборе «Kratos MS-890» (70 эВ) с прямым вводом вещества в ионный источник, а для соединения V – на приборе «Chrommas GC/MC – Hewlett-Packard 5890/5972», колонка HP-5 MS (70 эВ) в растворе CH₂Cl₂. Температуры плавления определяли на приборе Кофлера. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТХ на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон–гексан, 3:5, проявители – пары йода и УФ-облучение.

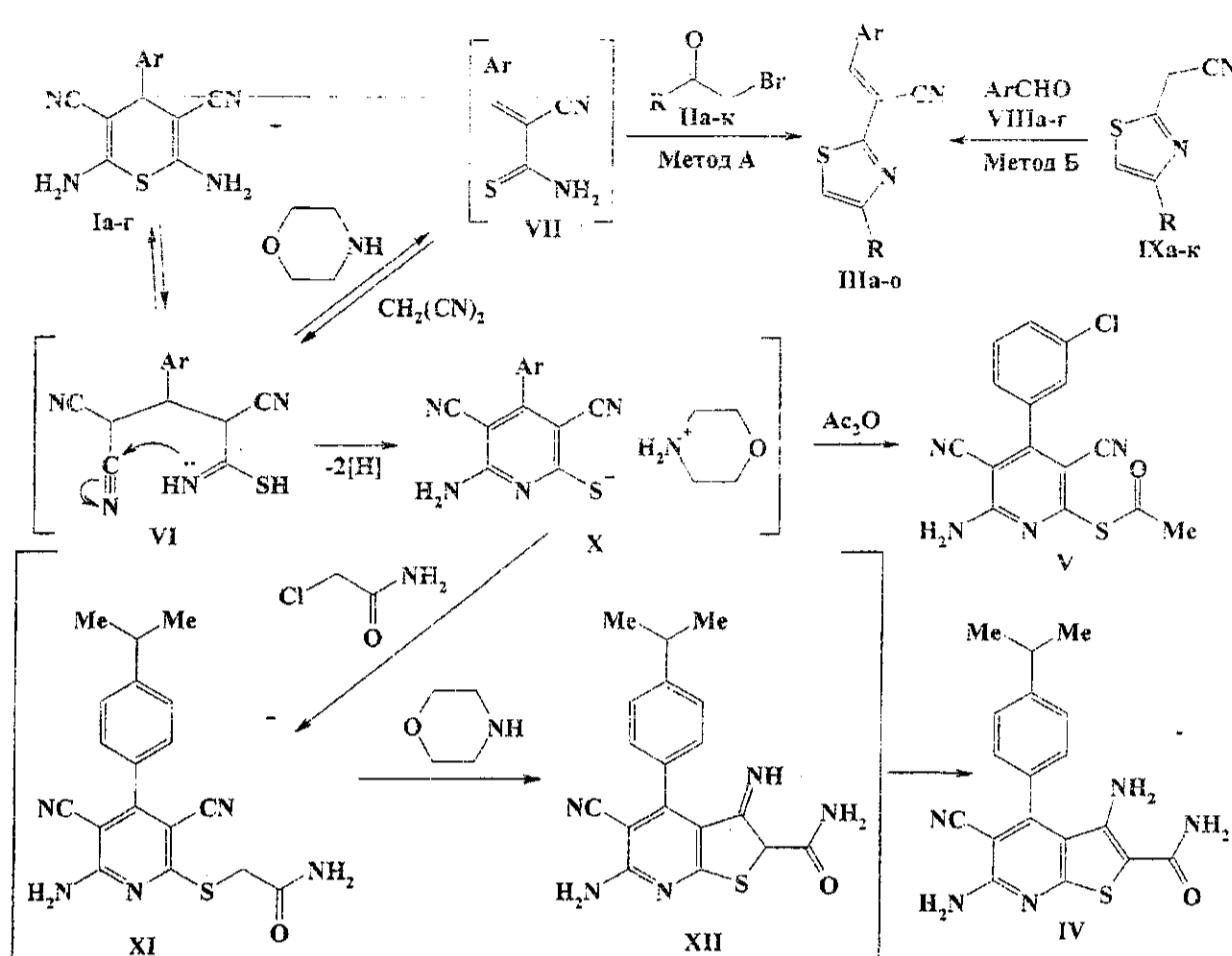


Схема 1

I, VIII: а Ar = 4-Me₂CHC₆H₄; б 3-ClC₆H₄; в 4-FC₆H₄; г 1-нафтил.
 II, IX: а R = 4-ClC₆H₄; б 3-кумаринил; в Ph; г циклопропил; д 4-PhC₆H₄; е 3,4-Cl₂C₆H₃; ж 4-MeC₆H₄; з 6-бромкумарин-3-ил; и 2-тиенил; ѹ 4-MeOC₆H₄; к 4-HOC₆H₄.
 III: а Ar = 4-FC₆H₄, R = 4-ClC₆H₄; б 4-FC₆H₄, 3-кумаринил; в 4-FC₆H₄, Ph; г 4-FC₆H₄, циклопропил; д 4-FC₆H₄, 4-PhC₆H₄; е 1-нафтил, 3,4-Cl₂C₆H₃; ж 1-нафтил, 4-MeC₆H₄; з 1-нафтил, 6-бромкумарин-3-ил; и 1-нафтил, 3-кумаринил; ѹ 1-нафтил, 2-тиенил; к 1-нафтил, 4-MeOC₆H₄; л 1-нафтил, Ph; м 4-Me₂CHC₆H₄, 4-BuC₆H₄; н 4-Me₂CHC₆H₄, 3-кумаринил; о 4-Me₂CHC₆H₄, 4-HOC₆H₄.

4-Арил-2,6-диамино-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилы Ia-g получены по методике [13]. Соединение Iб охарактеризовано в работе [14], Iв – [13] и Iг – [11].

2,6-Диамино-4-(4-изопропилфенил)-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрил (Ia). Выход 81%, желтые кристаллы, т.пл. 236–239°C (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3190, 3327, 3465 (NH₂), 2200 пл. (C≡N), 1650 [δ (NH₂)]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.24 (6H, д, 2Me, J = 7.12 Гц), 3.86 (1H, м, CHMe₂), 4.15 (1H, с, H⁴), 6.54 (4H, уш. с, 2NH₂), 7.16 и 7.22 (по 2H, оба д, C₆H₄, J = 7.13 Гц). C₁₆H₁₆N₄S.

3-Арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилы (IIIa-o). Метод А. К смеси 10 ммоль соответствующего тиопирана Ia-g в 25 мл этанола прибавляли 10 ммоль α-бромокетона (IIa-k) и 3 капли морфолина, после чего кипятили 6 ч, горячий раствор отфильтровывали через складчатый фильтр и оставляли на 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном. Получали соединения IIIa-o, которые перекристаллизовывали из BuOH (табл. 1).

Полученные по методу Б [4] соединения IIIa-o идентичны по т. пл. и данным хроматографии синтезированным по методу А.

3-(4-Изопропилфенил)-2-[4-кумарин-3-ил]тиазол-2-ил]акрилонитрил (IIIн). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 400 (8) [M+2]⁺, 399 (23) [M+1]⁺, 398 (87) [M]⁺, 397 (65) [M-1]⁺, 383 (11), 355 (19), 237 (10), 213 (11), 199 (7), 191 (18), 171 (26), 145 (57), 127 (26), 115 (39), 102 (100), 91 (25), 77 (21), 63 (24), 51 (36), 39 (52).

Бюллетень № 4 (2013) - 4

Таблица 1. Характеристики 3-арил-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилов III-о

| Соединение | Брутто-формула | Выход, % метод А/Б | Т.пл., °C | ИК спектр, ν, см⁻¹ C≡N, (C=O) | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д., J, Гц | | |
|------------|---|--------------------|-----------|----------------------------------|---|--------------------|--|
| | | | | | H ³ гиазола, с | H ³ , с | Другие сигналы |
| III а | C ₁₈ H ₁₀ FCIN ₂ S | 60/74 | 178-179 | 2222 | 8.33 | 8.15 | 7.43 (2H, м, H _{аром}), 7.52 (2H, д, H _{аром} , J = 8.60 Гц), 8.03 (2H, д, H _{аром} , J = 6.64 Гц), 8.11 (2H, м, H _{аром}) |
| III б | C ₂₁ H ₁₁ FN ₂ O ₂ S | 65/87 | 209-210 | 2220, (1733) | 8.52 | 8.46 | 7.44 (4H, м, H _{аром}), 7.56 (1H, м, H _{аром}), 7.88 (1H, д, H _{аром} , J = 7.14 Гц), 8.12 (2H, м, H _{аром}), 8.86 (1H, с, H ⁴ кумарина) |
| III в | C ₁₈ H ₁₁ FN ₂ S | 66/90 | 124-125 | 2219 | 8.34 | 8.29 | 7.41-7.62 (4H, м, H _{аром}), 7.99-8.21 (5H, м, H _{аром}) |
| III г | C ₁₅ H ₁₁ FN ₂ S | 52/89 | 123-125 | 2223 | 8.18 | 8.14 | 0.81-1.12 (4H, м, 2CH ₂), 2.14 (1H, м, H ¹ циклопропана), 7.31-7.52 (2H, м, H _{аром}), 7.96-8.11 (2H, м, H _{аром}) |
| III д | C ₂₄ H ₁₅ FN ₂ S | 69/77 | 188-190 | 2224 | 8.33 | 8.20 | 7.32-7.64 (4H, м, H _{аром}), 7.69-7.82 (4H, м, H _{аром}), 8.02-8.18 (5H, м, H _{аром}) |
| III е | C ₂₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ S | 53/72 | 184-185 | 2217 | 9.06 | 8.54 | 7.61-7.82 (4H, м, H _{аром}), 7.99-8.27 (6H, м, H _{аром}) |
| III ж | C ₂₃ H ₁₆ N ₂ S | 64/70 | 123-125 | 2218 | 9.01 | 8.29 | 2.35 (3H, с, Me), 7.30 (2H, д, H _{аром} , J = 7.71 Гц), 7.55-7.81 (2H, м, H _{аром}), 7.92 (2H, д, H _{аром} , J = 7.71 Гц), 8.15 (5H, м, H _{аром}) |
| III з | C ₂₅ H ₁₃ BrN ₂ O ₂ S | 69/85 | 263-265 | 2220, (1728) | 9.07 | 8.96 | 7.41 (1H, м, H _{аром}), 7.55-7.96 (4H, м, H _{аром}), 8.01 (1H, с, H ⁴ кумарина), 8.14-8.29 (4H, м, H _{аром}), 8.56 (1H, с, H ⁴ кумарина) |
| III и | C ₂₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ S | 65/74 | 241-243 | 2225, (1717) | 9.11 | 8.93 | 7.48 (2H, м, H _{аром}), 7.62 (4H, м, H _{аром}), 7.91 (1H, д, H _{аром} , J = 7.14 Гц), 8.02 (1H, д, H _{аром} , J = 7.14 Гц), 8.15 (3H, м, H _{аром}), 8.59 (1H, с, H ⁴ кумарина) |
| III й | C ₂₀ H ₁₂ N ₂ S ₂ | 71/92 | 188-190 | 2219 | 8.96 | 8.18 | 7.18 (1H, м, H _{аром}), 7.68 (5H, м, H _{аром}), 8.10 (4H, м, H _{аром}) |
| III к | C ₂₃ H ₁₆ N ₂ OS | 75/89 | 134-135 | 2226 | 9.01 | 8.12 | 3.85 (3H, с, Me), 6.96 (2H, д, H _{аром} , J = 8.84 Гц), 7.81 (2H, м, H _{аром}), 7.96-8.06 (7H, м, H _{аром}) |
| III л | C ₂₂ H ₁₄ N ₂ S | 68/76 | 129-131 | 2212 | 9.07 | 8.39 | 7.44-7.81 (6H, м, H _{аром}), 8.02-8.14 (6H, м, H _{аром}) |
| III м | C ₂₅ H ₂₆ N ₂ S | 51/69 | 96-97 | 2214 | 8.31 | 8.16 | 0.90 (3H, т, CH ₂ Me, J = 6.62 Гц), 1.22 (6H, p, 2Me, J = 6.94 Гц), 1.32-1.74 (4H, м, 2CH ₂), 2.84 (2H, т, CH ₂ , J = 6.24 Гц), 2.95 (1H, м, CHMe ₂), 7.22 (2H, д, H _{аром} , J = 7.01 Гц), 7.43 (2H, д, H _{аром} , J = 7.26 Гц), 7.94 (4H, м, H _{аром}) |
| III н | C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ S | 54/66 | 118-120 | 2213, (1732) | 8.92 | 8.53 | 1.31 (6H, д, 2Me, J = 6.96 Гц), 2.99 (1H, м, CHMe ₂), 7.42 (1H, м, H _{аром}), 7.66 (1H, м, H _{аром}), 7.89 (1H, д, H _{аром} , J = 6.98 Гц), 8.03 (2H, д, H _{аром} , J = 7.65 Гц), 8.34 (1H, с, H ⁴ кумарина) |
| III о | C ₂₁ H ₁₈ N ₂ OS | 70/77 | 187-189 | 2218 | 8.17 | 7.64 | 1.27 (6H, д, 2Me, J = 6.94 Гц), 2.96 (1H, м, CHMe ₂), 6.77 (2H, д, H _{аром} , J = 8.36 Гц), 7.34 (2H, д, H _{аром} , J = 8.30 Гц), 7.76 (2H, д, H _{аром} , J = 8.36 Гц), 7.91 (2H, д, H _{аром} , J = 8.30 Гц), 9.29 (1H, ум. с, OH) |

88

2-[4-(4-Гидроксифенил)тиазол-2-ил]-3-(4-изопропилфенил)акрилонитрил (IIIc). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 348 (8) [M-2]⁺, 347 (25) [M-1]⁺, 346 (98) [M]⁺, 345 (100) [M-1]⁻, 331 (22), 320 (31), 303 (24), 166 (52), 150 (36), 121 (40), 78 (19).

3,6-Диамино-4-(4-изопропилфенил)-5-цианостиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид (IV) получали аналогично соединениям (III) из тиопирана (Ia) и при соответствующей замене α -бромкетонов (II) на α -хлорацетамид. Выход 2.14 г (61%), желтый порошок, т.пл. 275-280°C (BuOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3211, 3335, 3410 (NH₂), 2224 (C≡N), 1672 (CONH), 1640 [δ (NH₂)]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.26 (6H, д, 2Me, J = 6.84 Гц), 3.11 (1H, м, CHMe₂), 5.64 (2H, уш. с, C³NH₂), 6.61 (2H, уш. с, CONH₂), 6.88 (2H, уш. с, NH₂), 7.31 и 7.44 (по 2H, оба д, C₆H₄, J = 7.11 Гц). C₁₈H₁₇N₅OS.

S-[6-амино-4-(3-хлорфенил)-3,5-дицианопиридин-2-ил]тиоацетат (V). К смеси 10 ммоль тиопирана (Ib) в 25 мл этанола прибавляли 3 капли морфolina и кипятили 4 ч. Затем в кипящую реакционную смесь прикалывали 2.0 мл (20 ммоль) Ac₂O, кипятили 2 ч, горячей отфильтровывали и оставляли на 48 ч. Осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Выход 1.90 г (58%), желтый порошок, т.пл. 245-250°C (из AcOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3198, 3315, 3412 (NH₂), 2218 (C≡N), 1688 (C=O), 1647 [δ (NH₂)]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.24 (3H, с, Me), 7.43 (2H, м, H_{аром.}), 7.51 (2H, уш. с, NH₂), 7.57 (2H, м, H_{аром.}). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 329 (31) [M]⁺, 327 (100) [M-2]⁺, 311 (41), 285 (14). C₁₅H₉ClN₄OS.

Литература

- Шестopalov A. M., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П. Журн. орган. химии. 1991. Т.27. Вып. 6. С. 1349-1356.
- Шаранин Ю. А., Шестopalов А. М. Журн. орган. химии. 1989. Т.26. Вып. 6. С. 1331-1335.
- Ванцуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. С. 135.
- Schafer H., Gewald K. J. pract. chem. 1974. B.316. №4. S. 684-692.
- Пат. 6720347 США. Заявл. 29.03.2002; Опубл. 13.04.2004. РЖХим. 2005. 05.06-19О.158П.
- Пат. 6720427 США. Заявл. 13.05.2002; Опубл. 13.04.2004. РЖХим. 2005. 05.04-19О.172П.
- Пат. 6784198 США. Заявл. 11.08.2000; Опубл. 31.08.2004. РЖХим. 2005. 05.07-19О.155П.
- Attaby F. A., Elneairy M. A. A., Elsayed M. S. Phosph., Sulfur Silicon and Relat. Elem. 1999. V.149. №1. P. 49-64.
- Bakhite E. A., Abdel-Rahman A. E., Al-Taifi E. A. Phosph., Sulfur Silicon and Relat. Elem. 2004. V.179. №3. P. 513-520.
- Hussein A. M., Abu-Shanab F. A., Ishak E. A. Phosph., Sulfur Silicon and Relat. Elem. 2000. V.159. №1. P. 55-68.
- Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П. Химия гетероциклических соед. 1997. №7. С. 909-914.
- Матросова С. В., Завьялова В. К., Литвинов В. П., Шаранин Ю. А. Изв. АН СССР. сер. хим. 1991. №7. С. 1643-1646.
- Шаранин Ю. А., Шестopalов А. М., Нестеров В. Н., Меленчук С. Н., Промоненков В. К., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Литвинов В. П. Журн. орган. химии. 1989. Т.25. Вып. 6. С. 1323-1330.
- Дяченко В. Д., Литвинов В. П. Химия гетероциклических соед. 1997. №7. С. 995-996.

Поступила в редакцию 13 апреля 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). V. D. Dyachenko, T. A. Rilskaya, S. V. Savchuk. Cross-recyclization of 4-aryl-2,6-diamino-3,5-dicyano-4*H*-thiopyranes with alkylations reagents.

Substituted 3-aryl-2-(thiazol-2-yl)acrylonitriles, thioacetic acid S-[6-amino-4-(3-chlorophenyl)-3,5-dicyanopyrid-2-yl]ester and 3,6-diamino-5-cyano-4-(4-isopropylphenyl)thieno[2,3-*b*]pyridine-2-carboxylic acid amide was obtained by the cross-recyclization of 4-aryl-2,6-diamino-3,5-dicyano-4*H*-thiopyranes with alkylations reagents. The paper is devoted to the study of this reaction.