

О РЕАКЦИЯХ 5-ИМИНО-*N*,4-ДИАРИЛ-4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ТИАДИАЗОЛ-3-АМИНОВ С (ФЕНИЛЭТИНИЛ)СУЛЬФОНАМИ

© 2022 г. С. Г. Кострюков*, Ю. Ю. Мастерова, Е. Ю. Пугачева

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,
Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2021 г.

После доработки 19.08.2021 г.

Принята к публикации 21.08.2021 г.

N-Арилтиомочевины реакцией с перекисью водорода превращены в 5-имино-*N*,4-диарил-4,5-дигидро-1,2,4-тиадиазол-3-амины (Ar = Ph, *n*-Tol, 4-BrC₆H₄), которые в мягких условиях вступают в реакцию 1,3-диполярного присоединения с *R*-(фенилэтинил)сульфонами (R = Me, Ph, *n*-Tol, CF₃). В каждом случае образуется смесь соответствующих 5-сульфонилзамещенных *N*,4-диарилтиазол-2-аминов и *N*-арилцианамидов.

Ключевые слова: *N*-арилтиомочевина, 5-имино-*N*,4-диарил-4,5-дигидро-1,2,4-тиадиазол-3-амин, этинилсульфон, 1,3-диполярное присоединение, основание Гектора, тиазол

DOI: 10.31857/S0514749222020094

ВВЕДЕНИЕ

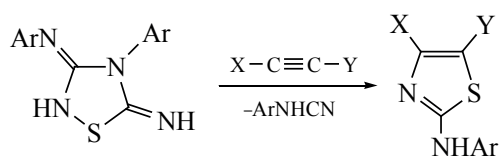
Известно [1–3], что сульфонилзамещенные ацетилены благодаря значительному электроноакцепторному эффекту SO₂-группы проявляют высокую активность как диполярофилы в реакциях с диазоалканами, алкил- и арилазидами, нитронами, пиридин-*N*-оксидами, нитрилоксидами, нитрилами, нитриллидами и азометинидами. Кроме того, известны [4–7] реакции таких ацетиленов с соединениями с мезоионной структурой – мюнхонами и сиднонами, представляющими собой «замаскированные» 1,3-диполи. Эти реакции открывают путь к получению сульфонилзамещенных пятичленных гетероциклов, представляющих значительный интерес в качестве веществ с потенциально высокой биологической активностью [8]. Так, среди фармацевтических препаратов, содержащих тиазольный фрагмент, можно отметить ритонавир, прамипексол, фамотидин, фебуксостат и зипрасидон.

Ранее [9, 10] нами были исследованы реакции 1,3-диполярного присоединения к ацетиленовым сульфонам дифенилдиазометана и 9-дiazофлуорена. В настоящей работе мы изучили взаимодействие ацетиленовых сульфонов **1–4** с «замаскированными» 1,3-диполями – 5-имино-*N*,4-диарил-4,5-дигидро-1,2,4-тиадиазол-3-аминами **5a–c** («основания Гектора») с целью получить сульфонилзамещенные производные 1,3-тиазола. Следует отметить, что систематических исследований в этой области не проводилось и в литературе имеется только один пример взаимодействия «оснований Гектора» с некоторыми ацетиленовыми 1,3-диполярофилами [11] (схема 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метил- **1** [12], фенил- **2** [13] и *n*-толил- **3** [12] (фенилэтинил)сульфоны получены по литературным методикам, основанным на реакции присоединения к фенилацетилену метан-, бензол- или *n*-толуолсульфогалогенидов с последующим 1,2-дегидрогалогенированием образовавшихся ад-

Схема 1



Ar = Ph, *n*-Tol; X = Y = PhCO, CO₂Me; X = Ph, Y = CO₂Me.

дуктов; (трифторметил)(фенилэтинил)сульфон **4** получали по реакции фенилэтиниллития с ангидридом трифторметансульфоновой кислоты [14] (схема 2).

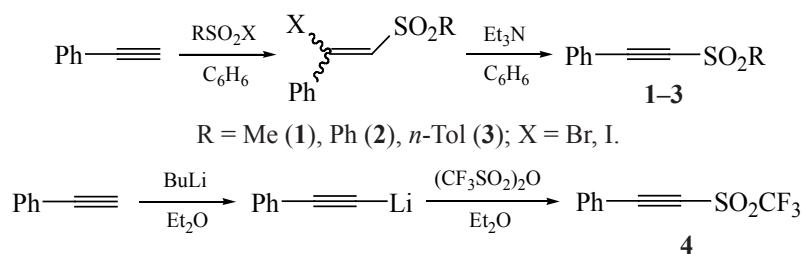
5-Имино-*N*,4-диарил-4,5-дигидро-1,2,4-тиадиазол-3-амины **5a–c** были получены окислением *N*-арилтиомочевин **6a–c** в этаноле 30%-ным раствором пероксида водорода [15], а исходные *N*-арилтиомочевины **6a–c** синтезировали из соответствующих анилинов и роданида аммония [15] (схема 3).

Реакции этинилсульфонов **1–4** с «основаниями Гектора» **5a–c** проводили в хлороформе при 20°C. Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ТСХ – вывод об окончании реакции делали на основании исчезновения исходных ацетиленовых сульфонов **1–4**. В каждом случае были получены смеси, состоящие из *N*-арилцианамидов **7a–c** и 5-сульфонилзамещенных 1,3-тиазолов **8a–c–11a–c** (схема 4). Все соединения **7a–c–11a–c** выделены в индивидуальном состоянии с помощью флеш-хроматографии на силикагеле.

Данные о продолжительности реакций ацетиленовых сульфонов **1–4** с «основаниями Гектора» **5a–c** и выходах продуктов **7a–c–11a–c** представлены в таблице.

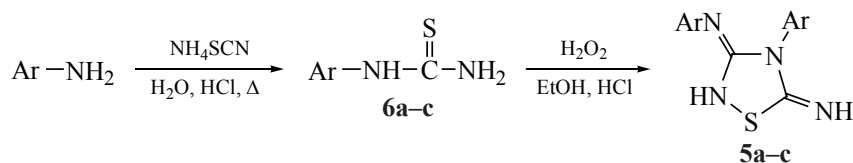
Строение новых гетероциклов **8a–c–11a–c** подтверждается данными элементного анализа, ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектров. Тиазольная структура полученных соединений идентифицируется по серии широких полос в ИК спектрах в области 1470–1500 см⁻¹. Характеристические полосы поглощения в области ~ 1150 и ~ 1320 см⁻¹ соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям сульфо-группы. Валентные колебания NH-группы проявляются в ИК спектрах соединений **8a–c–11a–c** как широкие полосы средней интенсивности в области 3300–3500 см⁻¹ [16]. В спектрах ЯМР ¹H соединений **8a–c–11a–c** обнаруживаются мультиплеты протонов ароматических колец в области 7.3–7.7 м.д. и уширенный синглетный сигнал протона NH-группы (~ 6.1 м.д.). В спектрах ЯМР ¹³C тиазолов **8a–c–11a–c** наблюдаются сигналы атомов углерода ароматических колец и атома углерода тиазольного цикла C⁵ в об-

Схема 2



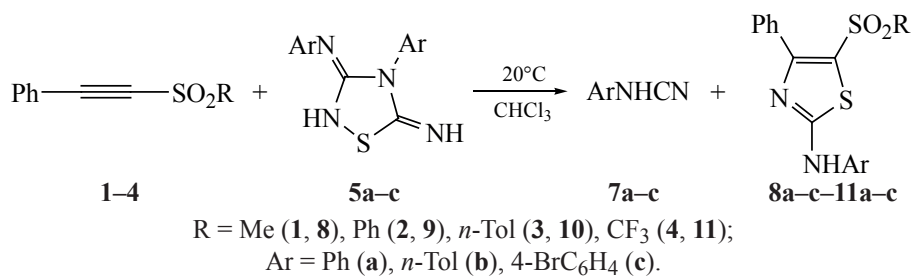
R = Me (**1**), Ph (**2**), *n*-Tol (**3**); X = Br, I.

Схема 3



Ar = Ph (**a**), *n*-Tol (**b**), 4-BrC₆H₄ (**c**).

Схема 4



ласти 113–147 м.д., а также атомов углерода C⁴ и C² (~ 160–152 и ~ 166–170 м.д., соответственно). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C *N*-арилцианамидов **7a–c** совпадают с литературными данными [17].

Основываясь на литературных аналогиях [11], можно предположить, что образование тиазолов **8a–c–11a–c** происходит через циклический сульфуранный интермедиат **A**, при разложении которого образуются также *N*-арилцианамиды **7a–c** (схема 5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

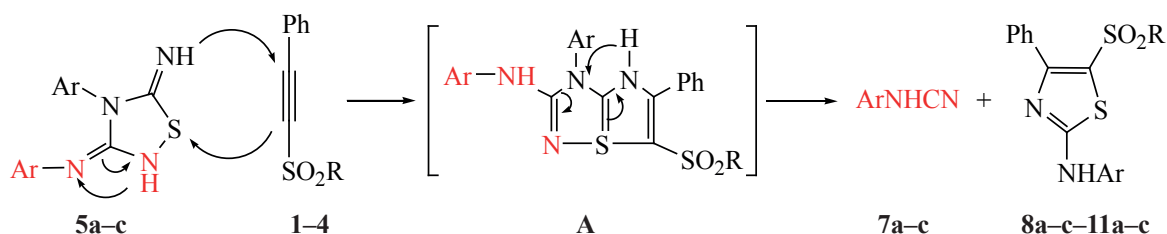
Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов соединений в CDCl₃ записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) (400 и 100 МГц соответственно). В качестве реперных точек при об-

работке спектров использованы сигналы остаточных протонов (δ 7.26 м.д.) и углеродных атомов (δ 77.16 м.д.) дейтерохлороформа. ИК спектры получены в таблетках КВг на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02 (ООО «Люмэкс», Россия). Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–*t*-BuOMe, 2:1, проявление в иодной камере или УФ светом. Флеш-хроматографию проводили на сухой колонке с силикагелем Merck 60 (0.040–0.063 мм⁻¹), элюент – гексан–этилацетат, 10–6:1. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

Продолжительность реакций этинилсульфонов **1–4** с «основаниями Гектора» **5a–c** и выходы продуктов **7–11**

Этинилсульфон	«Основание Гектора»	Продолжительность реакции, ч	Выход продуктов, %	
			цианамид	тиазол
1	5a	60	44 (7a)	43 (8a)
1	5b	60	51 (7b)	48 (8b)
1	5c	60	55 (7c)	53 (8c)
2	5a	48	56 (7a)	54 (9a)
2	5b	48	59 (7b)	55 (9b)
2	5c	48	63 (7c)	58 (9c)
3	5a	48	55 (7a)	51 (10a)
3	5b	48	57 (7b)	52 (10b)
3	5c	48	65 (7a)	62 (10c)
4	5a	36	55 (7a)	52 (11a)
4	5b	36	57 (7b)	51 (11b)
4	5c	36	65 (7c)	59 (11c)

Схема 5



В работе использовали коммерчески доступные реагенты: анилин (99%), *n*-толуидин (99%), *n*-броманилин (99%), роданид аммония (97.5%), фенилацетилен (99%), метансульфохлорид (98%), бензолсульфохлорид (98%), *n*-толуолсульфохлорид (98%), ангидрид трифторметансульфоновой кислоты (98%) производства «Sigma-Aldrich». Растворители предварительно очищали перегонкой.

N-Арилтиомочевины **6a-c** [15], 5-имино-*N*,4-диарил-4,5-дигидро-1,2,4-тиадиазол-3-амины **5a-c** [15], метил- (**1**) [12], фенил- (**2**) [13], *n*-толил- (**3**) [12] и трифторметил- (**4**) [14] (фенилэтинил)сульфоны получены по литературным методикам.

Реакция (фенилэтинил)сульфонов 1–4 с 5-имино-*N*,4-диарил-4,5-дигидро-1,2,4-тиадиазол-3-аминами 5a-c (общая методика). К раствору 1.0 ммоль одного из соединений **5a-c** в 15 мл $CHCl_3$ прибавили раствор 1.0 ммоль одного из соединений **1–4** в 8 мл того же растворителя. Реакционную смесь выдерживали при 20°C в защищенном от света месте в течение 3 сут, затем растворитель удаляли в вакууме. Продукты выделяли флеш-хроматографией на силикагеле и кристаллизацией из смеси гексан–этилацетат.

***N*-Фенилцианамид (7a).** Выход 0.052 г (44%), желтые кристаллы, т.пл. 115–117°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3175 с (NH), 2919, 2227 с (CN), 1600 с, 1501 с, 1249 с_p, 748 с_p. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.03 уш.с (1H, NH), 7.08–6.88 м (3H_{аром}), 7.34–7.28 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 111.1 (CN), 116.7 (2C_{аром}), 129.0 (C_{аром}), 129.8 (2C_{аром}), 135.8 (C_{аром}). Найдено, %: С 41.45; Н 2.17; N 6.04. $C_7H_6N_2$. Вычислено, %: С 41.48; Н 2.18; N 6.05.

***N*-(*n*-Толил)цианамид (7b).** Выход 0.067 г (51%), желтые кристаллы, т.пл. 89–90°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3165 с (NH), 2950 с_p, 2228 с (CN), 1620 с_p, 1515 с_p, 1249 с_p, 809 с_p. Спектр ЯМР 1H ,

δ , м.д.: 2.32 с (3H, CH_3), 6.24 уш.с (1H, NH), 7.15 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц), 6.92 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.6 (CH_3), 111.5 (CN), 115.4 (2C_{аром}), 130.2 (2C_{аром}), 133.3 (C_{аром}), 134.6 (C_{аром}). Найдено, %: С 72.68; Н 6.12; N 21.18. $C_8H_8N_2$. Вычислено, %: С 72.70; Н 6.10; N 21.20.

***N*-(4-Бромфенил)цианамид (7c).** Выход 0.108 г (55%), бесцветные кристаллы, т.пл. 121–122°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3160 с (NH), 2954 с_p, 2231 с (CN), 1600 с_p, 1497 с_p, 1249 с_p, 820 с_p. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.21 уш.с (1H, NH), 6.94 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц), 7.45 д (2H_{аром}, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 111.1 (CN), 116.2 (C_{аром}), 117.1 (2C_{аром}), 132.7 (2C_{аром}), 136.4 (C_{аром}). Найдено, %: С 42.70; Н 2.58; N 14.24. $C_7H_5BrN_2$. Вычислено, %: С 42.67; Н 2.56; N 14.22.

5-Метилсульфонил-*N*,4-дифенилтиазол-2-амин (8a). Выход 0.142 г (43%), желтые кристаллы, т.пл. 115–117°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3541 сл., 1570 с_p, 1527 оч.с., 1446 с_p, 1295 с_p (асимм. SO_2), 1115 с (симм. SO_2), 960 сл., 694 с_p. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.75 с (3H, CH_3), 6.02 уш.с (1H, NH), 7.03 т.т (1H_{аром}, J 7.3, 1.2 Гц), 7.25 д.д (2H_{аром}, J 8.2, 1.7 Гц), 7.34 д.д (2H_{аром}, J 8.3, 1.4 Гц), 7.41 д.т (2H_{аром}, J 8.1, 1.5 Гц), 7.60 д.д (2H_{аром}, J 8.2, 1.7 Гц), 7.69 т.д (1H_{аром}, J 7.7, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 41.7 (CH_3), 118.1 (2C_{аром}), 122.4 (C_{аром}), 128.0 (2C_{аром}), 129.0 (C_{аром}), 129.0 (2C_{аром}), 130.7 (2C_{аром}), 130.8 (C_{аром}), 133.5 (C_{аром}), 134.7 (C_{аром}), 158.8 (C_{аром}), 166.9 (C_{аром}). Найдено, %: С 58.21; Н 4.28; N 8.50. $C_{16}H_{14}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: С 58.16; Н 4.27; N 8.48.

5-Метилсульфонил-*N*-(*n*-толил)-4-фенилтиазол-2-амин (8b). Выход 0.165 г (48%), желтые кристаллы, т.пл. 105–106°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3542 сл., 2868 сл., 1569 с_p, 1526 оч.с., 1444 с_p, 1297 с_p (асимм. SO_2), 1114 с (симм. SO_2), 958 сл., 844 сл., 697 с_p. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.19 с

(3H, CH₃), 2.75 с (3H, CH₃), 5.99 уш.с (1H, NH), 7.03 д.д (2H_{аром}, *J* 7.3, 1.2 Гц), 7.25 д.д (2H_{аром}, *J* 8.2, 1.7 Гц), 7.42 д.д (2H_{аром}, *J* 8.3, 1.4 Гц), 7.58 д.д (2H_{аром}, *J* 8.2, 1.7 Гц), 7.65 т.д (1H_{аром}, *J* 7.7, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 22.1 (CH₃C₆H₄), 42.1 (CH₃), 118.7 (2C_{аром}), 127.6 (2C_{аром}), 128.3 (C_{аром}), 129.0 (2C_{аром}), 130.6 (2C_{аром}), 130.9 (C_{аром}), 132.4 (C_{аром}), 133.5 (C_{аром}), 134.6 (C_{аром}), 156.9 (C_{аром}), 166.2 (C_{аром}). Найдено, %: С 58.31; Н 4.66; N 8.17. C₁₇H₁₆N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 59.28; Н 4.68; N 8.13.

5-Метилсульфонил-*N*-(4-бромфенил)-4-фенилтиазол-2-амин (8с). Выход 0.217 г (53%), желтые кристаллы, т.пл. 127–129°C (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3542 сл., 1569 ср, 1526 оч.с, 1444 ср, 1297 ср (асимм. SO₂), 1114 с (симм. SO₂), 958 сл, 697 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.86 с (3H, CH₃), 6.02 уш.с (1H, NH), 7.18 д.д (2H_{аром}, *J* 7.3, 1.2 Гц), 7.37 д.д (2H_{аром}, *J* 8.2, 1.7 Гц), 7.52 д.т (2H_{аром}, *J* 8.3, 1.4 Гц), 7.61 д.д (2H_{аром}, *J* 8.2, 1.7 Гц), 7.66 т.д (1H_{аром}, *J* 7.7, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 43.2 (CH₃), 116.8 (C_{аром}), 118.5 (2C_{аром}), 127.7 (2C_{аром}), 128.7 (C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 130.6 (C_{аром}), 131.9 (2C_{аром}), 133.6 (C_{аром}), 134.6 (C_{аром}), 156.9 (C_{аром}), 166.2 (C_{аром}). Найдено, %: С 46.99; Н 3.22; N 6.85. C₁₆H₁₃BrN₂O₂S₂. Вычислено, %: С 46.95; Н 3.20; N 6.84.

5-Фенилсульфонил-*N*,4-дифенилтиазол-2-амин (9а). Выход 0.212 г (54%), светло-желтый порошок, т.пл. 186–188°C (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3314 сл., 1597 ср, 1543 с, 1528 с, 1512 оч.с, 1447 ср, 1300 ср (асимм. SO₂), 1134 ср (симм. SO₂), 1053 сл, 760 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.01 уш.с (1H, NH), 7.05 т.т (1H_{аром}, *J* 7.3, 1.1 Гц), 7.26 д.д (2H_{аром}, *J* 8.3, 1.7 Гц), 7.44–7.61 м (9H_{аром}), 7.72 т.т (1H_{аром}, *J* 8.2, 1.4 Гц), 7.82 д.т (2H_{аром}, *J* 8.2, 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 117.9 (2C_{аром}), 122.5 (C_{аром}), 127.6 (2C_{аром}), 128.4 (2C_{аром}), 128.9 (C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 129.5 (2C_{аром}), 129.9 (2C_{аром}), 133.1 (C_{аром}), 133.4 (C_{аром}), 133.8 (C_{аром}), 140.0 (C_{аром}), 142.5 (C_{аром}), 158.5 (C_{аром}), 165.6 (C_{аром}). Найдено, %: С 64.24; Н 4.13; N 7.11. C₂₁H₁₆N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 64.26; Н 4.11; N 7.14.

5-Фенилсульфонил-*N*-(*n*-толил)-4-фенилтиазол-2-амин (9б). Выход 0.223 г (55%), светло-желтый порошок, т.пл. 186–188°C (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3314 сл, 2871 сл, 1601 ср, 1545 с, 1529 с, 1512

с, 1447 ср, 1304 ср (асимм. SO₂), 1138 ср (симм. SO₂), 1058 сл, 762 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.19 с (3H, CH₃C₆H₄), 5.99 уш.с (1H, NH), 7.09 д.д (2H_{аром}, *J* 8.1, 1.4 Гц), 7.26 д.д (2H_{аром}, *J* 8.3, 1.7 Гц), 7.44–7.61 м (7H_{аром}), 7.70 т.т (1H_{аром}, *J* 7.6, 1.4 Гц), 7.87 д.т (2H_{аром}, *J* 8.0, 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 22.0 (CH₃C₆H₄), 120.3 (2C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 128.4 (2C_{аром}), 128.9 (C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 129.7 (2C_{аром}), 129.9 (2C_{аром}), 131.2 (C_{аром}), 133.1 (C_{аром}), 133.4 (C_{аром}), 133.7 (C_{аром}), 137.5 (C_{аром}), 141.3 (C_{аром}), 157.9 (C_{аром}), 164.8 (C_{аром}). Найдено, %: С 59.98; Н 4.48; N 8.87. C₂₂H₁₈N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 65.00; Н 4.46; N 6.89.

5-Фенилсульфонил-*N*-(4-бромфенил)-4-фенилтиазол-2-амин (9с). Выход 0.273 г (58%), желтые кристаллы, т.пл. 195–197°C (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3319 сл., 3075 сл, 1605 ср, 1544 с, 1531 с, 1509 с, 1443 ср, 1309 ср (асимм. SO₂), 1141 ср (симм. SO₂), 1075 сл, 762 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.07 уш.с (1H, NH), 7.37 д.д (2H_{аром}, *J* 8.1, 1.4 Гц), 7.49 т.д (2H_{аром}, *J* 8.3, 1.7 Гц), 7.50–7.56 м (5H_{аром}), 7.58 д.д (2H_{аром}, *J* 8.1, 1.4 Гц), 7.72 т.т (1H_{аром}, *J* 7.6, 1.4 Гц), 7.87 д.т (2H_{аром}, *J* 8.0, 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 117.0 (C_{аром}), 118.6 (2C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 128.4 (2C_{аром}), 128.8 (C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 129.7 (2C_{аром}), 132.4 (C_{аром}), 133.0 (C_{аром}), 133.8 (2C_{аром}), 134.4 (C_{аром}), 139.5 (C_{аром}), 141.4 (C_{аром}), 157.8 (C_{аром}), 164.8 (C_{аром}). Найдено, %: С 53.54; Н 3.22; N 5.93. C₂₁H₁₅BrN₂O₂S₂. Вычислено, %: С 53.51; Н 3.21; N 5.94.

***N*,4-Дифенил-5-(*n*-толилсульфонил)тиазол-2-амин (10а).** Выход 0.207 г (51%), желтые кристаллы, т.пл. 183–184°C (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3318 сл., 3065 сл, 2868 сл, 1598 ср, 1543 с, 1521 с, 1508 с, 1443 ср, 1301 ср (асимм. SO₂), 1129 ср (симм. SO₂), 1055 сл, 760 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.35 с (3H, CH₃C₆H₄), 5.99 уш.с (1H, NH), 7.05 т.т (1H_{аром}, *J* 7.3, 1.1 Гц), 7.28 д.д (2H_{аром}, *J* 8.3, 1.7 Гц), 7.36 т.д (4H_{аром}, *J* 8.3, 1.6 Гц), 7.40 т.д (2H_{аром}, *J* 8.1, 1.5 Гц), 7.57 д (2H_{аром}, *J* 8.4 Гц), 7.67 д.т (2H_{аром}, *J* 8.2, 1.4 Гц), 7.72 д.т (1H_{аром}, *J* 8.2, 1.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.4 (CH₃C₆H₄), 118.1 (2C_{аром}), 122.4 (C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 128.2 (2C_{аром}), 128.7 (2C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 129.5 (2C_{аром}), 130.0 (2C_{аром}), 133.1 (C_{аром}), 134.5 (C_{аром}), 138.4 (C_{аром}), 139.4 (C_{аром}), 146.6 (C_{аром}), 158.5

(C_{аром}), 165.6 (C_{аром}). Найдено, %: С 64.97; Н 4.44; N 6.87. C₂₂H₁₈N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 65.00; Н 4.46; N 6.89.

N-(*n*-Толил)-4-фенил-5-(*n*-толилсульфонил)-тиазол-2-амин (10b). Выход 0.219 г (52%), желтые кристаллы, т.пл. 179–181°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3321 сл., 3060 сл., 2870 с, 1599 ср, 1544 с, 1523 с, 1507 с, 1445 ср, 1302 ср (асимм. SO₂), 1128 ср (симм. SO₂), 1057 сл, 760 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.19 с (3H, CH₃C₆H₄), 2.35 с (3H, CH₃C₆H₄), 5.98 уш.с (1H, NH), 7.09 д.д (2H_{аром}, J 8.1, 1.5 Гц), 7.22 д.д (2H_{аром}, J 8.1, 1.3 Гц), 7.33 д.д (2H_{аром}, J 8.1, 1.5 Гц), 7.49–7.61 м (7H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 20.8 (CH₃C₆H₄), 21.5 (CH₃C₆H₄), 118.5 (2C_{аром}), 127.6 (2C_{аром}), 128.2 (2C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 128.7 (C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 129.8 (2C_{аром}), 130.0 (2C_{аром}), 131.2 (C_{аром}), 133.0 (C_{аром}), 137.6 (C_{аром}), 142.4 (C_{аром}), 151.5 (C_{аром}), 165.6 (C_{аром}). Найдено, %: С 65.71; Н 4.80; N 6.68. C₂₃H₂₀N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 65.69; Н 4.79; N 6.66.

N-(4-Бромфенил)-4-фенил-5-(*n*-толилсульфонил)тиазол-2-амин (10с). Выход 0.301 г (62%), желтые кристаллы, т.пл. 202–203°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3330 сл., 3057 сл., 2868 сл, 1604 ср, 1546 с, 1531 с, 1505 с, 1445 ср, 1304 ср (асимм. SO₂), 1132 ср (симм. SO₂), 1061 сл, 758 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH₃C₆H₄), 6.07 уш.с (1H, NH), 7.18 д.д (2H_{аром}, J 8.3, 1.5 Гц), 7.32 д.д (2H_{аром}, J 8.1, 1.5 Гц), 7.35–7.55 м (5H_{аром}), 7.61 д.д (2H_{аром}, J 8.1, 1.5 Гц), 7.75 д.д (2H_{аром}, J 8.3, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.5 (CH₃C₆H₄), 118.7 (C_{аром}), 120.7 (2C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 128.6 (2C_{аром}), 128.9 (2C_{аром}), 129.5 (C_{аром}), 130.1 (2C_{аром}), 130.6 (C_{аром}), 131.5 (C_{аром}), 132.1 (2C_{аром}), 137.6 (C_{аром}), 140.4 (C_{аром}), 144.6 (C_{аром}), 149.0 (C_{аром}), 165.5 (C_{аром}). Найдено, %: С 54.44; Н 3.53; N 5.77. C₂₂H₁₇BrN₂O₂S₂. Вычислено, %: С 54.44; Н 3.53; N 5.77.

5-(Трифторметилсульфонил)-N,4-дифенилтиазол-2-амин (11а). Выход 0.200 г (52%), желтые кристаллы, т.пл. 121–124°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3541 сл., 3053 сл, 1578 ср, 1527 оч. с, 1450 ср, 1335 ср (асимм. SO₂), 1210 с, 1115 с (симм. SO₂), 960 сл, 721 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6.12 уш.с (1H, NH), 7.03 т.т (1H_{аром}, J 7.5, 1.2 Гц), 7.18 д.д (2H_{аром}, J 8.2, 1.7 Гц), 7.38 т.т (2H_{аром}, J 8.3, 1.5 Гц),

7.41 д.д (2H_{аром}, J 8.2, 1.7 Гц), 7.46 т.т (2H_{аром}, J 8.2, 1.7 Гц), 7.69 д.т (1H_{аром}, J 7.7, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 118.1 (2C_{аром}), 119.5 к (CF₃, J 326.7 Гц), 122.4 (C_{аром}), 127.5 (2C_{аром}), 128.7 (C_{аром}), 129.2 (2C_{аром}), 129.5 (2C_{аром}), 133.5 (C_{аром}), 134.7 (C_{аром}), 140.5 (C_{аром}), 144.9 (C_{аром}), 165.6 (C_{аром}). Найдено, %: С 49.97; Н 2.89; N 7.31. C₁₆H₁₁F₃N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 49.99; Н 2.88; N 7.29.

5-(Трифторметилсульфонил)-N-(*n*-толил)-4-фенилтиазол-2-амин (11b). Выход 0.203 г (51%), желтые кристаллы, т.пл. 170–172°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3545 сл., 3060 сл, 2861 сл, 1579 ср, 1525 оч.с, 1449 ср, 1337 ср (асимм. SO₂), 1215 с, 1118 с (симм. SO₂), 961 сл, 844 сл, 725 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.28 с (3H, CH₃C₆H₄), 6.14 уш.с (1H, NH), 7.09 д.т (1H_{аром}, J 7.5, 1.2 Гц), 7.18 д.т (2H_{аром}, J 8.2, 1.5 Гц), 7.38 т.т (1H_{аром}, J 8.3, 1.5 Гц), 7.42 т.т (2H_{аром}, J 8.2, 1.4 Гц), 7.63 д.т (1H_{аром}, J 8.2, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.2 (CH₃C₆H₄), 118.1 (2C_{аром}), 119.5 к (CF₃, J 326.7 Гц), 127.3 (2C_{аром}), 129.3 (2C_{аром}), 129.8 (2C_{аром}), 131.2 (C_{аром}), 133.1 (C_{аром}), 135.5 (C_{аром}), 133.5 (C_{аром}), 134.6 (C_{аром}), 156.5 (C_{аром}), 165.9 (C_{аром}). Найдено, %: С 51.29; Н 3.30; N 7.05. C₁₇H₁₃F₃N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 51.25; Н 3.29; N 7.03.

5-Трифторметилсульфонил-N-(4-бромфенил)-4-фенилтиазол-2-амин (11с). Выход 0.273 г (59%), желтые кристаллы, т.пл. 185–187°C (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3547 сл., 3059 сл, 1571 ср, 1528 оч.с, 1444 ср, 1334 ср (асимм. SO₂), 1214 с, 1114 с (симм. SO₂), 958 сл, 723 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6.11 уш.с (1H, NH), 7.17 д.т (2H_{аром}, J 8.1, 1.4 Гц), 7.36–7.49 м (5H_{аром}), 7.62 д.д (2H_{аром}, J 8.2, 1.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 116.7 (C_{аром}), 120.4 к (CF₃, J 326.7 Гц), 118.5 (2C_{аром}), 127.68 (2C_{аром}), 128.7 (C_{аром}), 129.3 (2C_{аром}), 132.4 (2C_{аром}), 133.1 (C_{аром}), 138.5 (C_{аром}), 140.5 (C_{аром}), 156.9 (C_{аром}), 166.2 (C_{аром}). Найдено, %: С 41.45; Н 2.17; N 6.04. C₁₆H₁₀BrF₃N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 41.48; Н 2.18; N 6.05.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакции фенилацетиленовых сульфонов **1–4** с «основаниями Гектора» **5а–с** отличаются высокой хемо- и региоселективностью и позволяют получать 5-(R-сульфонил)-N-арил-4-фенилтиазол-2-амины. Это превращение может рассматриваться

как общий синтетический путь к новым 5-сульфонилзамещенным тиазол-2-аминам, которые представляют интерес в качестве прекурсоров новых лекарственных препаратов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кострюков Сергей Геннадьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1774-0836>

Мастерова Юлия Юрьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5844-1576>

Пугачева Екатерина Юрьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2692-6744>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Back T.G. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 5263–5301. doi 10.1016/S0040-4020(01)00299-X
- Gao D., Zhai H., Parvez M., Back T.G. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8057–8068. doi 10.1021/jo801621d
- Back T.G., Clary K.N., Gao D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4498–4553. doi 10.1021/cr1000546
- Berk H.C., Franz J.E. *Synthetic Commun.* **1981**, *11*, 267–271. doi 10.1080/00397918108063604
- Croce P.D., La Rosa C. *Heterocycles*. **1988**, *27*, 2825–2832. doi 10.3987/com-88-4679
- Barzaghi M., Beltrame P.L., Croce P.D., Buttero P.D., Licandro E., Maiorana S., Zecchi G. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3807–3810. doi 10.1021/jo00169a041
- Dürüst Y., Yıldız E., Karakuş H., Kariuki B.M. *Synthetic Commun.* **2017**, *47*, 660–670. doi 10.1080/00397911.2017.1279630
- Baumann M., Baxendale I.R., Ley S.V., Nikbin N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 442–495. doi 10.3762/bjoc.7.57
- Васин В.А., Мастерова Ю.Ю., Разин В.В., Сомов Н.В. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 1339–1349. [Vasin V.A., Masterova Yu.Yu., Razin V.V., Somov N.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1323–1334.] doi 10.1134/S1070428014090152
- Васин В.А., Мастерова Ю.Ю., Безрукова Е.В., Разин В.В., Сомов Н.В. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 890–899. [Vasin V.A., Masterova Yu.Yu., Bezrukova E.V., Razin V.V., Somov N.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 874–883.] doi 10.1134/S107042801506010X
- Akiba K., Ochiuni M., Tsuchiya T., Inamoto N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 459–462. doi 10.1016/S0040-4039(00)71893-4
- Truce W.E., Wolf G.C. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1727–1732. doi 10.1021/jo00812a001
- Amiel Y. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3867–3870. doi 10.1021/jo00940a014
- Glass R.S., Smith D.L. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3712–3715. doi 10.1021/jo00939a023
- Diwakar K., Sonar P.K., Mishra M., Tripathi A.C., Saraf S.K. *Med. Chem. Res.* **2016**, *25*, 2631–2642. doi 10.1007/s00044-016-1697-5
- Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрофотометрическая идентификация органических соединений*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, **2012**. [Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th Edn. N.-Y.: J. Wiley & Sons Inc., **2005**.]
- Nath J., Patel B.K., Jamir L., Sinha U.B., Satyanarayana K.V.V.V. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1503–1506. doi 10.1039/b914283p

About Reactions of 5-Imino-*N*,4-diaryl-4,5-dihydro-1,2,4-thiadiazole-3-amines with (Phenylethynyl) Sulfones

S. G. Kostryukov*, Yu. Yu. Masterova, and E. Yu. Pugacheva

National Research Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: kostryukov_sg@mail.ru*

Received August 8, 2021; revised August 19, 2021; accepted August 21, 2021

N-Arylthioureas by the reaction with hydrogen peroxide were transformed into 5-imino-*N*,4-diaryl-4,5-dihydro-1,2,4-thiadiazol-3-amines (Ar = Ph, *p*-Tol, 4-BrC₆H₄), which undergo 1,3-dipolar cycloaddition with (R-ethynyl)sulfonyl benzoates (R = Me, Ph, *p*-Tol, CF₃). In each case a mixture of the corresponding 5-sulfonyl-substituted *N*,4-diarylthiazole-2-amines and *N*-aryl cyanamides was obtained.

Keywords: *N*-arylthiourea, 5-imino-*N*,4-diaryl-4,5-dihydro-1,2,4-thiadiazole-3-amine, ethynylsulfone, 1,3-dipolar cycloaddition, Hector's base, thiazole