

А. П. АВДЕЕНКО, С. А. КОНОВАЛОВА, О. Н. МИХАЙЛИЧЕНКО, С. В. ШЕЛЯЖЕНКО

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-МЕТИЛ(ТРИФТОРМЕТИЛ, АРИЛ)СУЛЬФОНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С ЕНАМИНАМИ

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск  
Институт органической химии Национальной академии наук Украины, г. Киев

Направление реакции *n*-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с енаминами зависит от природы растворителя, акцепторности заместителя у атома азота хинонимина и строения енамина. Введение к атому азота хинонимина трифторметилсульфонильной группы, обладающей сильными электроноакцепторными свойствами, сдвигает направление реакции в сторону образования продуктов 1,4-присоединения и производных бензофурана.

В литературе имеется множество работ, посвященных взаимодействию *n*-бензохинонов с енаминами по реакции Неницеску. В качестве продуктов данной реакции обычно образуются продукты 1,4-присоединения енаминов [1,2], производные 5-гидроксибензофурана [2–6], 5-гидроксииндола [2,4,5,7–11] и 6-гидроксииндола [2,12]. Многие из этих соединений проявляют высокую биологическую активность [6,13,14], в их ряду найдены эффективные лекарственные препараты [15,16]. В то же время взаимодействие хинониминов с енаминами по реакции Неницеску изучено менее подробно [17–20].

Ранее синтезированы *N*-алкил(трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноимины и исследованы их реакции с роданидом калия [21] и сульфидатами натрия [22,23]. Было показано отличие в реакционной способности *N*-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов по отношению к данным нуклеофилам в сравнении с другими хинониминами, содержащими сульфогруппу у атома азота, что связано с высокой акцепторностью трифторметилсульфонильной группы.

Цель настоящей работы — исследование направлений протекания реакций *N*-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с имином ацетилацетона и эфирами 3-ариламинокротоновой кислоты в зависимости от условий реакции и заместителя у сульфогруппы хинонимина, а также от строения енамина.

В работе [20] показано, что основное влияние на направление протекания реакции *N*-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с енаминами оказывает природа растворителя, в котором происходит взаимодействие. При этом в ацетоне были получены продукты 1,4-присоединения, в хлороформе и дихлорэтане — производные индола, а в уксусной кислоте или в хлороформе с

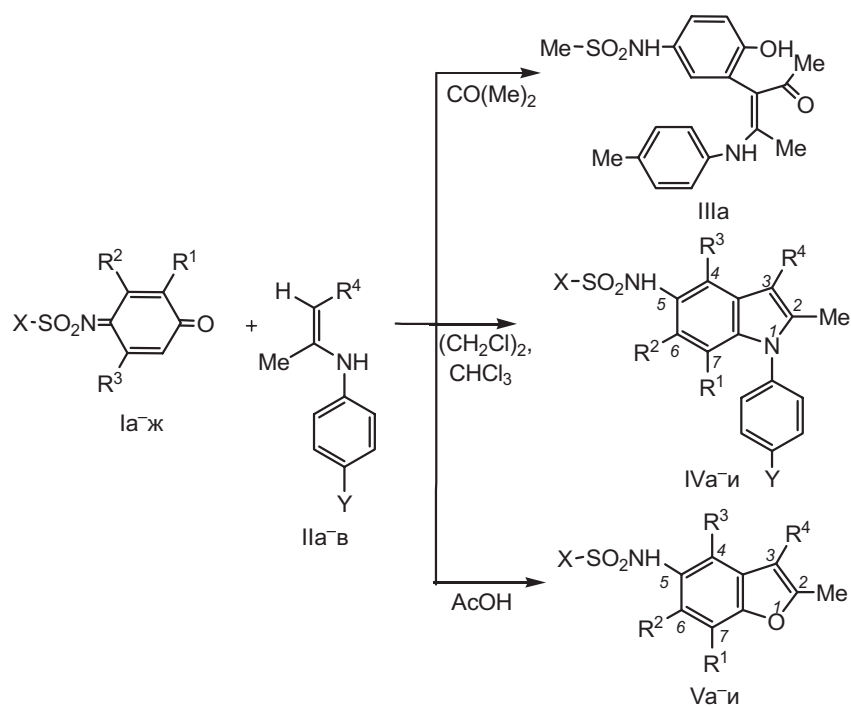
добавлением различных кислот в качестве катализатора образуются производные бензофурана.

В настоящей работе реакции *N*-метил(арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia–ж) с имином ацетилацетона и этиловыми эфирами 3-ариламинокротоновых кислот (IIa–в) также проводили в ацетоне, хлороформе и уксусной кислоте. В результате данных реакций, как и в работе [20] были получены: в ацетоне — продукт 1,4-присоединения (IIIa), в хлороформе и дихлорэтане — производные индола (IVa–и), в уксусной кислоте — производные бензофурана (Va–и) (схема 1).

Реакцию *N*-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинониминов (Iз–л) с енаминами (IIa, б) проводили при охлаждении до  $-10^{\circ}\text{C}$  в хлороформе или смеси хлороформа и уксусной кислоты. При этом в реакции с имином ацетилацетона (IIa), в отличие от соединений (Ia–ж), как в хлороформе, так и в смеси хлороформа и уксусной кислоты получены производные бензофурана (Vк–п). При взаимодействии хинониминов (Iз–л) с этиловым эфиром 3-фениламинокротоновой кислоты (IIб) в хлороформе образовывались продукты 1,4-присоединения (IIIб–д), а в смеси уксусной кислоты и хлороформа — производные бензофурана (Vк–п) (схема 2).

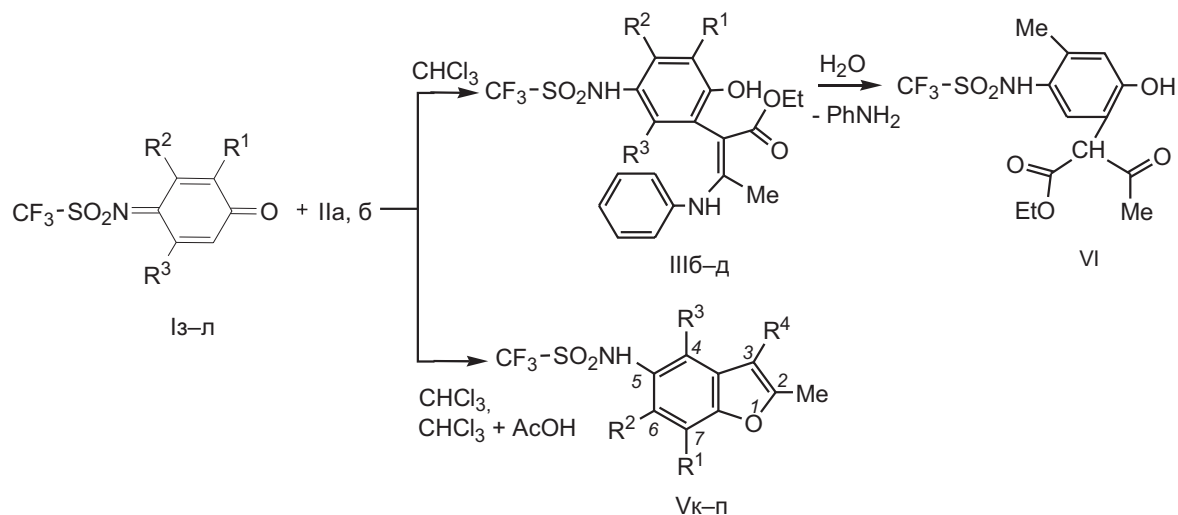
Соединение (IIIг) оказалось неустойчивым к гидролизу и в процессе выделения и очистки превращалось в продукт (VI). Аналогичное соединение было получено ранее в работе [1] в результате непродолжительного кипячения в разбавленной уксусной кислоте продуктов 1,4-присоединения этиловых эфиров 3-алкиламинокротоновой кислоты.

Таким образом, при взаимодействии *N*-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинониминов (Iз–л) с енаминами ни в одном из рассмотренных случаев в качестве продуктов реакции не были выделены



I, X=4-Tol (a, б), Me (в-ж),  $\text{R}^1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$  (a),  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$  (б, г),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$  (в),  $\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$  (д),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$  (е),  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$  (ж); II,  $\text{R}^4=\text{COMe}$ ,  $\text{Y}=\text{Me}$  (a),  $\text{R}^4=\text{COOEt}$ ,  $\text{Y}=\text{H}$  (б),  $\text{R}^4=\text{COOEt}$ ,  $\text{Y}=\text{OMe}$  (в); IV,  $\text{R}^1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$ , X=4-Tol (a),  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$ , X=4-Tol (б),  $\text{R}^1=\text{X}=\text{Y}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (в),  $\text{R}^1=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (г),  $\text{R}^2=\text{X}=\text{Y}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (д),  $\text{R}^2=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (е),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{X}=\text{Y}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (ж),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (з),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$ ,  $\text{Y}=\text{OMe}$  (и); V,  $\text{R}^1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$ , X=4-Tol (a),  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$ , X=4-Tol (б),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$ , X=Me (в),  $\text{R}^1=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (г),  $\text{R}^2=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (д),  $\text{R}^2=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (е),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (ж),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (з),  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{X}=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (и).

Схема 1



I,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$  (з),  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$  (и),  $\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$  (к),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$  (л); III,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$  (б),  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$  (в),  $\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$  (г),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$  (д); V,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (к),  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (л),  $\text{R}^1=\text{Me}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (м),  $\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (н),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COMe}$  (о),  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOEt}$  (п).

Схема 2

производные индола. При взаимодействии хинониминов (Iз-л) с эфиром 3-фениламинокротоновой кислоты (IIб) реакция останавливается на ста-

дии образования продуктов 1,4-присоединения (IIIб-д). Взаимодействие хинониминов (Iз-л) с имином ацетилаcetона (IIa) протекает с образова-

нием производных бензофурана (Vк-п).

Согласно литературным данным [20,24], образование производных бензофурана может происходить по двум механизмам. На первой стадии в обоих случаях путем С-С присоединения по Михаэлю с участием электронодефицитного углеродного атома хинонимина (I) и β-углеродного атома енамина (II) образуется переходное состояние (A) (схема 3). По первому пути его превращение в производные бензофурана происходит через промежуточное состояние (B), которое образуется за счет атаки неподеленной пары электронов кислорода карбонильной группы по электронодефицитному β-положению енамина. В результате последующего отщепления ариламина образуется конечный бензофуран (V) [24]. По второму механизму переходное состояние (A) через промежуточный продукт (B) преобразуется в продукт 1,4-присоединения (III). Продукт (III) в форме резонансной структуры (III') может легко подвергаться протонированию по β-углеродному атому остатка енамина, на котором локализован частичный отрицательный заряд, при этом образуется переходное состояние (Г), которое переходит в структуру (Б) за счет атаки α-положения енамина неподеленной парой электронов кислорода гидроксильной группы [20]. В работе [20] было показано, что для N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов образование производных бензофурана идет по пути 2, так как оно возможно только в присут-

ствии протонов, выступающих в качестве катализатора данной реакции.

Процесс индольной циклизации также протекает через переходное состояние (A). В результате переноса протона от β-углеродного атома енаминного фрагмента на азот у сульфогруппы и переноса протона от атома азота енаминного фрагмента на кислород карбонильной группы образуется переходное состояние (Д), циклизация которого приводит к образованию промежуточного соединения (E). Последний превращается в индол в результате отщепления молекулы воды (схема 3).

На основании эксперимента, представленного в данной статье, можно сделать вывод, что производные бензофурана (Vm,п), как и в случае N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов [20], образуются по пути 2 (схема 3), так как в результате реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонимониминов (Iз-л) с эфиром 3-фениламинокротоновой кислоты (IIб) в хлороформе выделены только продукты 1,4-присоединения (IIIб-д), а производные бензофурана получены только при добавлении в реакционную среду уксусной кислоты.

Образование производных бензофурана (Vк, л,н,о) в реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-хинониминов (Iз-л) с имином ацетилаcetона (IIа) при отсутствии протонов в реакционной среде [20], по-видимому, связано с тем, что группа COMe обладает более сильным электроноакцепторным

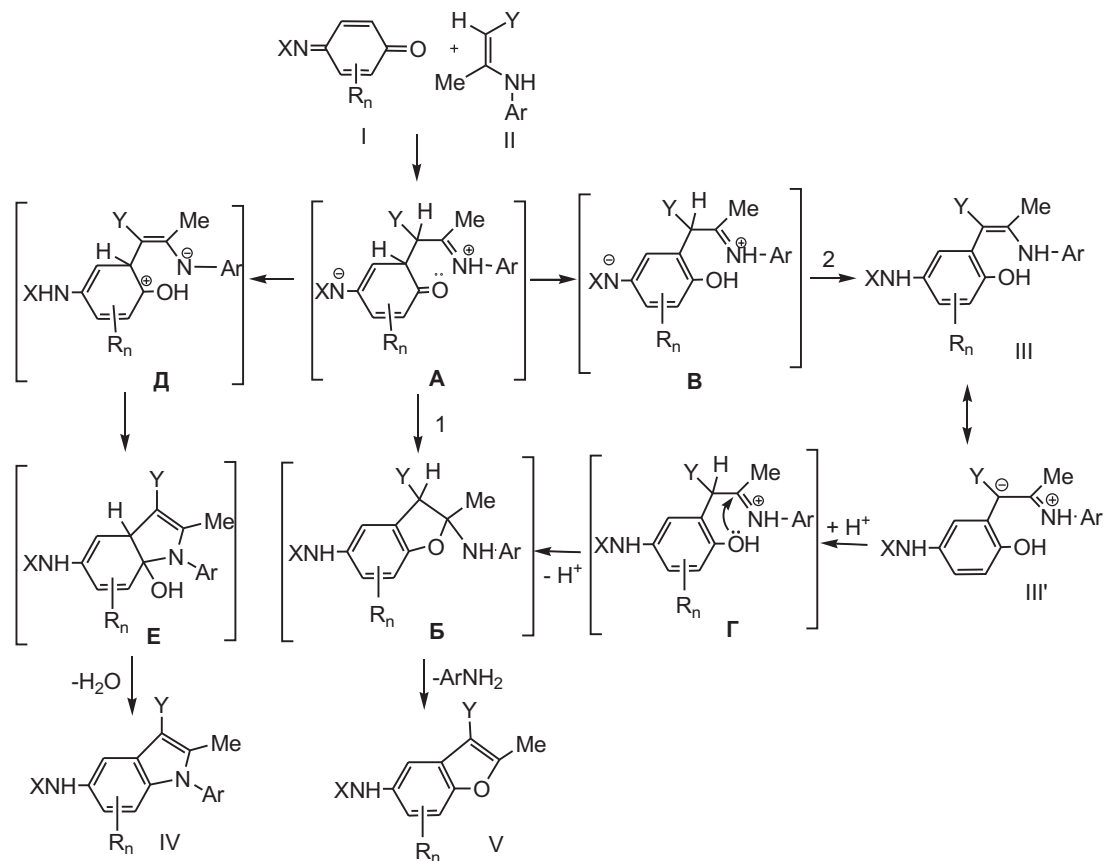


Схема 3

эффектом по сравнению с группой COOEt [25], что способствует образованию большего по величине положительного заряда на α-атоме углерода енаминного фрагмента и, следовательно, легкой атаке последнего неподделенной парой кислорода карбонильной группы. В результате производные бензофурана (Vк, л, н, о) образуются по пути 1 (схема 3).

Невозможность образования производных индола в реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-хинониминов (Iз-л) можно объяснить сильным электроноакцепторным влиянием трифторметилсульфонильной группы, уменьшающим подвижность протона у атома азота остатка енамина переходного состояния (А), затрудняющим протонирование атома азота группы XN- в структуре (А) и, как результат, делающим невозможным образование переходного состояния (Д). В связи с этим предпочтительным направлением реакции становится образование производных бензофурана по пути 2 или 3.

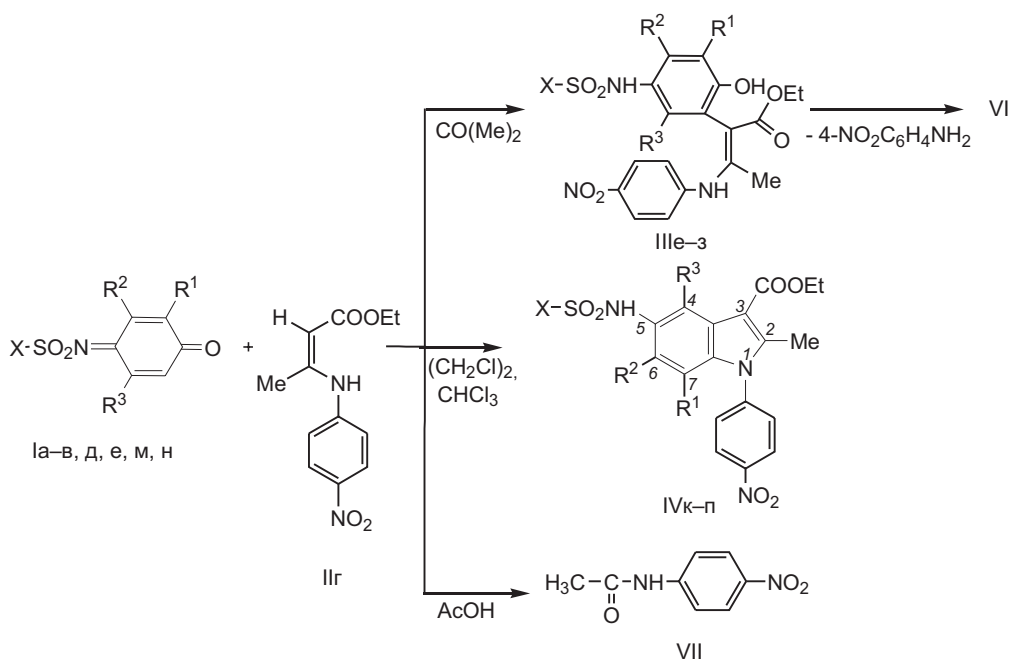
Согласно литературным данным реакция 1,4-бензохинона с енаминами, содержащими в пара-положении ароматического ядра такие заместители как Me, OMe, N(Me)<sub>2</sub>, NHCOMe, приводит исключительно к производным 5-гидроксииндола [1, 24, 26]. Введение акцепторного заместителя Cl в пара-положение ароматического ядра этилового эфира 3-ариламинокротоновой кислоты изменяет направление данной реакции — выделено производное 6-гидроксииндола [12]. Реакции с этиловым эфиром ариламинокротоновой кислоты, содержащим в пара-положении ароматического ядра

более электроноакцепторные заместители NO<sub>2</sub>, Br, не исследовались, в то время как введение этих заместителей в пара-положение ароматического фрагмента имина ацетилацетона делает реакцию с 1,4-бензохиноном невозможной [26].

В связи с этим нами изучены реакции N-арил(метил, трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Iа-в, д, е, м, н) с этиловым эфиром 3-(4-нитрофенил)кротоновой кислоты (IIг). Реакции проводили в ацетоне, хлороформе, дихлорэтане и уксусной кислоте. В апротонных растворителях выделены продукты 1,4-присоединения (IIIе-з) и производные индола (IVк-п) (схема 4). Производные бензофурана на основе енамина (IIг) получить не удалось, так как в уксусной кислоте происходил гидролиз исходного енамина (IIг) с присоединением к его остатку ацетильной группы уксусной кислоты и образованием соединения (VII).

При взаимодействии N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Iи-л) с енамином (IIг) только в случае хинонимина (Ik) была выделена смесь соединения (VI) и *n*-нитроанилина, полученных в результате гидролиза соединения (IIIз). В остальных случаях образовывались некристаллизующиеся масла, из которых удавалось выделить только *n*-нитроанилин.

Таким образом, при взаимодействии хинониминов с этиловым эфиром 3-(4-нитрофенил)аминокротоновой кислоты ни в одном из рассмотренных случаев не были выделены производные 6-аминоиндолов. При этом в отличие от реакции 4-нитрофенилимина ацетилацетона с 1,4-бензохино-



I, X=4-Tol (м, н), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H (м), R<sup>2</sup>=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H (н); III, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, X=4-Tol (е), R<sup>2</sup>=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H, X=4-Tol (ж), R<sup>2</sup>=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H, X=CF<sub>3</sub> (з); IV, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, X=Me (к), R<sup>1</sup>=Cl, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, X=4-Tol (л), R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, X=4-Tol (м), R<sup>2</sup>=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H, X=4-Tol (н), R<sup>2</sup>=X=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H (о), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=X=Me, R<sup>3</sup>=H (п).

Схема 4

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  соединений (IIIa–д, IVa–г, Va–п, VI, VII)

Номер соединения	Химические сдвиги, д, м.д.			
	ЯМР $^1\text{H}$			ЯМР $^{19}\text{F}$
	протонов индольного, бензофуранового, ароматического ядра	протонов групп $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ , $\text{YC}_6\text{H}_4\text{N}$ , $\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ , $\text{CH}$	протонов групп $\text{R}^4$ , $\text{NH}$ , $\text{OH}$	$\text{CF}_3\text{SO}_2$
1	2	3	4	5
IIIa	6,86 д (1H, $\text{H}^6$ , $J_{6,5}$ 8,4 Гц), 6,95 д (1H, $\text{H}^3$ , $J_{3,5}$ 1,2 Гц), 7,01–7,03 д.д (1H, $\text{H}^5$ )	1,78 с (3H, $\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ ), 2,31 с (3H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 2,87 (3H, $\text{MeSO}_2$ ), 7,10 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$ , $J$ 8,0 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,23 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$ , $J$ 8,0 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ )	1,71 с (3H, $\text{COMe}$ ), 9,21 уш.с (2H, 2NH), 13,51 с (1H, OH)	–
IIIб	6,69 д (1H, $\text{H}^6$ , $J_{6,5}$ 8,1 Гц), 6,72 д (1H, $\text{H}^3$ , $J_{3,5}$ 1,2 Гц), 7,00–7,02 д.д (1H, $\text{H}^5$ )	1,70 с (3H, $\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ ), 7,19–7,42 м (5H, Ph)	1,07 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 6,8 Гц), 4,01 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 8,40 с (1H, NH), 10,01 уш.с (1H, NH), 11,33 с (1H, OH)	–75,48 с
IIIв	2,17 с (3H, $\text{Me}^2$ ), 6,73 д (1H, $\text{H}^5$ , $J_{5,3}$ 1,4 Гц), 6,91 д (1H, $\text{H}^3$ )	1,70 с (3H, $\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ ), 7,18–7,41 м (5H, Ph)	1,07 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 7,2 Гц), 4,00 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 8,32 с (1H, NH), 8,44 с (1H, NH), 11,31 с (1H, OH)	–74,59 с
IIIд	2,14 с (3H, $\text{Me}^2$ ), 2,20 с (3H, $\text{Me}^3$ ), 6,72 с (1H, $\text{H}^5$ )	1,70 с (3H, $\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ ), 7,16–7,41 м (5H, Ph)	1,07 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 6,8 Гц), 3,99 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 8,39 с (1H, NH), 10,32 уш.с (1H, NH), 11,32 с (1H, OH)	–75,53 с
IIIе	6,67 д (1H, $\text{H}^6$ , $J_{6,5}$ 7,8 Гц), 6,70 д (1H, $\text{H}^3$ , $J_{3,5}$ 1,2 Гц), 6,79–6,81 д.д (1H, $\text{H}^5$ )	1,72 с (3H, $\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ ), 2,32 с (3H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,28 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$ , $J$ 7,8 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,33 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$ , $J$ 7,8 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,53 д (2H, $\text{H}^{3'',5''}$ , $J$ 6,8 Гц, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,18 д (2H, $\text{H}^{2'',6''}$ , $J$ 6,8 Гц, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ )	1,02 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 5,4 Гц), 3,99 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 9,10 с (1H, NH), 9,61 с (1H, NH), 11,34 с (1H, OH)	–
IIIж	1,93 с (3H, $\text{Me}^3$ ), 6,53 с (1H, $\text{H}^2$ ), 6,58 с (1H, $\text{H}^5$ )	1,75 с (3H, $\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ ), 2,36 с (3H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,27 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$ , $J$ 8,7 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,34 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$ , $J$ 8,7 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,51 д (2H, $\text{H}^{3'',5''}$ , $J$ 8,4 Гц, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,19 д (2H, $\text{H}^{2'',6''}$ , $J$ 8,4 Гц, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ )	1,05 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 6,4 Гц), 3,99 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 9,15 с (1H, NH), 9,16 с (1H, NH), 11,30 с (1H, OH)	–
IVa	2,33 с (3H, $\text{Me}^2$ ), 6,93 с (1H, $\text{H}^6$ ), 7,92 с (1H, $\text{H}^4$ )	2,32 с (3H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$ , $J$ 7,8 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,39–7,55 м (5H, Ph), 7,67 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$ , $J$ 7,8 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ )	1,37 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 6,9 Гц), 4,30 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 10,30 уш.с (1H, NH)	–
IVб	1,64 с (3H, $\text{Me}^7$ ), 2,32 с (3H, $\text{Me}^2$ ), 6,67 с (1H, $\text{H}^6$ ), 7,76 с (1H, $\text{H}^4$ )	2,32 с (3H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,33 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$ , $J$ 8,1 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,41–7,58 м (5H, Ph), 7,66 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$ , $J$ 8,1 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ )	1,35 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 6,9 Гц), 4,29 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 10,02 уш.с (1H, NH)	–
IVв	1,74 с (3H, $\text{Me}^7$ ), 2,37 с (3H, $\text{Me}^2$ ), 6,82 уш.с (1H, $\text{H}^6$ ), 7,98 уш.с (1H, $\text{H}^4$ )	2,45 с (3H, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 2,91 (3H, $\text{MeSO}_2$ ), 7,34 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$ , $J$ 8,2 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ), 7,40 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$ , $J$ 8,2 Гц, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ )	2,56 с (3H, $\text{COMe}$ ), 9,42 уш.с (1H, NH)	–
IVг	1,73 с (3H, $\text{Me}^7$ ), 2,38 с (3H, $\text{Me}^2$ ), 6,81 уш.с (1H, $\text{H}^6$ ), 7,94 уш.с (1H, $\text{H}^4$ )	2,91 (3H, $\text{MeSO}_2$ ), 7,48–7,62 м (5H, Ph)	1,38 т (3H, $\text{CH}_2\text{Me}$ , $J$ 6,8 Гц), 4,31 к (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 9,47 уш.с (1H, NH)	–

1	2	3	4	5
IVд	2,33 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,48 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 6,81 с (1H, H <sup>7</sup> ), 8,04 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,44 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 2,97 (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 7,31 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,1 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,45 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,1 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	2,58 с (3H, COMe), 9,01 уш.с (1H, NH)	—
IVе	2,33 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,50 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 6,84 с (1H, H <sup>7</sup> ), 8,01 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,97 (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 7,45–7,67 м (5H, Ph)	1,38 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 5,4 Гц), 4,33 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,00 уш.с (1H, NH)	—
IVж	1,67 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,20 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,31 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,96 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,40 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 2,91 (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 7,24 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,4 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,36 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,4 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	2,52 с (3H, COMe), 8,99 уш.с (1H, NH)	—
IVз	1,70 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,24 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,37 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,96 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,95 (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 7,44–7,61 м (5H, Ph)	1,38 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,4 Гц), 4,32 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,03 уш.с (1H, NH)	—
IVи	1,74 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,23 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,36 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,94 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,94 с (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 3,86 с (3H, MeO), 7,14 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,7 Гц, 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,36 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,7 Гц, 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,36 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,8 Гц), 4,30 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,03 уш.с (1H, NH)	—
IVк	2,57 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 7,07 д (1H, H <sup>7</sup> , J <sub>7,6</sub> 8,4 Гц), 7,10–7,13 д.д (1H, H <sup>6</sup> , J <sub>6,4</sub> 1,2 Гц), 8,04 д (1H, H <sup>4</sup> )	2,92 с (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 7,83 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,0 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,47 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,0 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,40 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,8 Гц), 4,33 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,59 уш.с (1H, NH)	—
IVл	2,38 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 6,98 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,95 уш.с (1H, H <sup>4</sup> )	2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,37 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 7,5 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,68 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 7,5 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,79 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 7,8 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,40 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 7,8 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,39 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,1 Гц), 4,33 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 10,36 уш.с (1H, NH)	—
IVм	1,67 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,33 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 6,70 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,78 уш.с (1H, H <sup>4</sup> )	2,32 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,32 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 7,5 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,64 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 7,5 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,75 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,1 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,37 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,1 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,34 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,1 Гц), 4,29 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 10,05 уш.с (1H, NH)	—
IVн	2,13 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,52 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 6,90 с (1H, H <sup>7</sup> ), 7,07 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,38 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,36 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 7,5 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,57 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 7,5 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,80 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,1 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,45 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,1 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,24 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,8 Гц), 4,23 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,43 уш.с (1H, NH)	—
IVо	2,34 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,56 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 6,98 с (1H, H <sup>7</sup> ), 8,02 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,97 с (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 7,83 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,4 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,47 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,4 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,38 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 7,6 Гц), 4,33 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,03 уш.с (1H, NH)	—
IVп	1,73 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,26 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,40 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,97 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,95 (3H, MeSO <sub>2</sub> ), 7,77 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 7,5 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,43 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 7,5 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,38 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,4 Гц), 4,32 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,05 уш.с (1H, NH)	—
Vа	2,72 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 7,15 д (1H, H <sup>6</sup> , J <sub>6,4</sub> 1,5 Гц), 7,65 д (1H, H <sup>4</sup> )	2,33 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,36 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,1 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,66 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,1 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,37 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 7,5 Гц), 4,32 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 10,49 уш.с (1H, NH)	—

1	2	3	4	5
Vб	2,31 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,68 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 6,90 д (1H, H <sup>6</sup> , J <sub>6,4</sub> 1,5 Гц), 7,47 д (1H, H <sup>4</sup> )	2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,36 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 7,8 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,66 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 7,8 Гц, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1,34 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,9 Гц), 4,29 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 10,16 уш.с (1H, NH)	–
Vв	2,79 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 7,21–7,23 д.д (1H, H <sup>6</sup> , J <sub>6,7</sub> 8,8 Гц, J <sub>6,4</sub> 1,2 Гц), 7,57 д (1H, H <sup>7</sup> ), 7,92 д (1H, H <sup>4</sup> )	2,94 (3H, MeSO <sub>2</sub> )	2,58 с (3H, COMe), 9,65 уш.с (1H, NH)	–
Vг	2,46 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,80 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 7,07 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,76 уш.с (1H, H <sup>4</sup> )	2,95 (3H, MeSO <sub>2</sub> )	2,58 с (3H, COMe), 9,58 уш.с (1H, NH)	–
Vд	2,43 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,77 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,51 с (1H, H <sup>7</sup> ), 7,91 с (1H, H <sup>4</sup> )	3,00 (3H, MeSO <sub>2</sub> )	2,59 с (3H, COMe), 9,11 уш.с (1H, NH)	–
Ve	2,41 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,72 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,50 с (1H, H <sup>7</sup> ), 7,81 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,97 (3H, MeSO <sub>2</sub> )	1,36 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 5,1 Гц), 4,32 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,10 уш.с (1H, NH)	–
Vж	2,34 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,42 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,81 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,77 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,97 (3H, MeSO <sub>2</sub> )	2,60 с (3H, COMe), 9,13 уш.с (1H, NH)	–
Vз	2,32 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,40 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,74 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,67 с (1H, H <sup>4</sup> )	2,95 (3H, MeSO <sub>2</sub> )	1,37 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,8 Гц), 4,33 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 9,12 уш.с (1H, NH)	–
Vи	2,44 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,55 с (3H, Me <sup>4</sup> ), 2,61 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,35 с (1H, H <sup>7</sup> )	3,05 (3H, MeSO <sub>2</sub> )	1,34 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,4 Гц), 4,34 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 8,89 уш.с (1H, NH)	–
Vк	2,81 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,22–7,24 д.д (1H, H <sup>6</sup> , J <sub>6,7</sub> 8,7 Гц, J <sub>6,4</sub> 1,2 Гц), 7,63 д (1H, H <sup>7</sup> ), 7,96 д (1H, H <sup>4</sup> )	–	2,59 с (3H, COMe), 11,82 уш.с (1H, NH)	–74,89 с
Vл	2,50 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,84 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 7,09 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,81 уш.с (1H, H <sup>4</sup> )	–	2,60 с (3H, COMe), 11,81 уш.с (1H, NH)	–74,91 с
Vм	2,46 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,75 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,06 д (1H, H <sup>6</sup> , J <sub>6,4</sub> 1,2 Гц), 7,66 д (1H, H <sup>4</sup> )	–	1,36 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,8 Гц), 4,34 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 11,85 уш.с (1H, NH)	–75,16 с
Vн	2,41 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,79 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,56 с (1H, H <sup>7</sup> ), 7,89 с (1H, H <sup>4</sup> )	–	2,57 с (3H, COMe), 11,80 уш.с (1H, NH)	–75,96 с
Vo	2,32 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,42 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,79 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,76 с (1H, H <sup>4</sup> )	–	2,56 с (3H, COMe), 11,53 уш.с (1H, NH)	–75,71 с
Vп	2,10 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 2,13 с (3H, Me <sup>7</sup> ), 2,19 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 7,17 с (1H, H <sup>4</sup> )	–	1,23 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,8 Гц), 4,29 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 11,14 уш.с (1H, NH)	–75,76 с
VI	2,13 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 6,78 с (1H, H <sup>2</sup> ), 6,93 с (1H, H <sup>5</sup> )	2,23 с (3H, C=C–Me), 5,10 с (1H, CH)	1,18 т (3H, CH <sub>2</sub> Me, J 6,4 Гц), 4,15 к (2H, CH <sub>2</sub> Me), 10,16 уш.с (1H, NH), 11,11 уш.с (1H, OH)	–75,58 с
VII	–	7,83 д (2H, H <sup>3:5</sup> , J 8,1 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,22 д (2H, H <sup>2:6</sup> , J 8,1 Гц, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	2,12 с (3H, COMe), 10,58 уш.с (1H, NH)	–

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений  
(IIIa–в, д, IVa–м, о, п, Va–п, VI, VII)

Номер соединения	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N
IIIa	65	151–153	7,40; 7,45	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	7,48
IIIб	37	68–70	6,25; 6,35	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	6,30
IIIв	54	137–139	6,05; 6,10	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	6,11
IIIд	62	81–83	5,89; 5,95	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	5,93
IIIе	71	158–159	8,17; 8,25	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S	8,21
IVa	68	229–231	5,79; 5,81	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	5,80
IVб	53	207–209	6,01; 6,10	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,06
IVв	89	186–189	7,50; 7,58	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,56
IVг	41	191–193	7,20; 7,26	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	7,25
IVд	85	211–213	7,54; 7,58	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,56
IVе	90	167–168	7,18; 7,25	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	7,25
IVж	83	165–167	7,28; 7,31	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,29
IVз	87	154–155	6,95; 7,02	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,99
IVи	84	174–176	6,45; 6,50	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	6,51
IVк	74	217–219	10,01; 10,10	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S	10,07
IVл	69	229–230	7,91; 7,95	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S	7,96
IVм	51	244–246	8,21; 8,27	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S	8,28
IVо	67	210–212	9,68; 9,77	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S	9,74
IVп	55	196–197	9,38; 9,45	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S	9,43
Va	68	182–184	3,38; 3,45	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>5</sub> S	3,43
Vб	72	167–169	3,59; 3,68	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> S	3,62
Vв	75	170–171	5,15; 5,22	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S	5,24
Vг	48	207–209	4,85; 4,90	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> S	4,98
Vд	82	213–215	4,95; 4,99	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> S	4,98
Ve	61	172–173	4,45; 4,51	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> S	4,50
Vж	55	190–191	4,65; 4,70	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	4,74
Vз	70	184–185	4,20; 4,28	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub> S	4,30
Vi	62	154–156	4,29; 4,35	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub> S	4,30
Vк	30	164–165	4,30; 4,37	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	4,36
Vл	35	197–198	4,11; 4,19	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	4,18
Vм	54	145–147	3,78; 3,85	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>5</sub> S	3,83
Vн	71	165–167	4,13; 4,19	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	4,18
Vo	65	183–185	3,95; 3,99	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	4,01
Vп	57	118–120	3,61; 3,72	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>5</sub> S	3,69
VI	40	135–136	3,58; 3,64	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> S	3,65
VII	48	210–212	15,51; 15,60	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,55

ном [26] реакция протекала во всех растворителях, кроме уксусной кислоты, с образованием продуктов 1,4-присоединения и производных 5-аминоиндола.

Строение соединений (III–VII) установлено на основании данных спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и ИК. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (IVa–п) присутствуют сигналы атомов водорода фрагмента ArSO<sub>2</sub> или MeSO<sub>2</sub> и арильного фрагмента ArN, соответствующий набор сигналов атомов водорода и алкильных групп в положениях 2, 4, 6 и 7 индола с характерными величинами химических сдвигов и групп NH и R<sup>d</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (Va–п) присутствуют сигналы атомов водорода только фрагмента ArSO<sub>2</sub> или MeSO<sub>2</sub>, соответствующий набор сигналов атомов водорода и алкильных групп в положениях 2, 4, 6 и 7 бензофурана и групп NH и R<sup>d</sup>. В спектрах ЯМР

<sup>19</sup>F соединений (IIIб, в, д) присутствует сигнал трифторметилсульфонильной группы в области –74,59 – –75,53 м.д., соединений (Vк–п) – в области –74,89 – –75,96 м.д. (табл. 1).

В ИК-спектрах соединений (IVa–п, Va–п) присутствуют полосы поглощения в областях 3160–3280, 1670–1690 и 1620–1630 см<sup>-1</sup>, соответствующие группам NH, CO<sub>COOEt</sub> и CO<sub>COMe</sub>. Полосы поглощения, характерные для группы OH, в области 3350–3450 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах соединений (IVa–п, Va–п) отсутствуют.

Таким образом, в настоящем исследовании в результате реакции N-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с енаминами получены продукты 1,4-присоединения енаминов, производные индола и бензофурана. Направление реакции зависит от природы растворителя, акцепторности заместителя у атома азота



хинонимина и строения енамина. Введение к атому азота хинонимина трифторметилсульфонильной группы, обладающей сильными электроноакцепторными свойствами, сдвигает направление реакции в сторону образования продуктов 1,4-присоединения и производных бензофурана.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в ДМСО- $d_6$  для соединений (IIIa–в, д–ж, IVa–п, Va–п, VI, VII). Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  снимали на приборе Gemini-200 с рабочей частотой 188,14 МГц относительно фтортрихлорметана для соединений (IIIб–д, Vк–п, VI). ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr. Анализ чистоты хинониминов и продуктов реакций проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. В качестве растворителя использовали ацетон, ТГФ, элюент – спирт–хлороформ, 1:10, гексан–этилацетат, 1:2, проявление УФ-светом.

Характеристики хинонимина (Ia) приведены в работе [27], хинонимин (Iб, н) – в работе [28], соединений (Iв–л) – в работе [21], хинонимина (Iм) – в работе [29].

Взаимодействие хинонмоноимин (Ia–н) с енаминами (IIa–г)

а) 1,5 ммоль хинонимина (Ia–е, м, н) кипятили с 1,7 ммоль енамина (IIa–г) в 40 мл дихлорэтана 1 ч. Затем отгоняли растворитель в вакууме. К образующемуся коричневому маслу добавляли несколько капель этанола, после чего выпал светлый осадок. Его отфильтровывали и промывали небольшим количеством этанола.

б) 1,5 ммоль хинонимина (Ia–н) растворяли в 10 мл ацетона или хлороформа и добавляли 1,7 ммоль енамина (IIa–г) в 10 мл соответствующего растворителя. Раствор сразу приобретал темно-коричневую окраску. Растворитель упаривали, образовывался светлый осадок. Если образование осадка не происходило, то к полученному маслу добавляли несколько капель этанола и перемешивали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали небольшим количеством этанола.

в) К суспензии или раствору 1,5 ммоль хинонимина (Ia–и, м, н) в 10 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 1,7 ммоль енамина (IIa–г). Раствор сразу окрашивался в темно-коричневый цвет. Через некоторое время (от нескольких минут до нескольких часов) образовывался светлый осадок. В некоторых случаях для образования осадка в реакционную смесь добавляли по каплям воду. Осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством этанола.

г) К раствору 1,5 ммоль хинонимина (Iз–л) в 10 мл хлороформа добавляли 1,7 ммоль енамина (IIa–г), растворенного в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор сразу окрашивался в темно-коричневый или фиолетовый цвет. Через сутки ра-

створ упаривали, образовывался светлый осадок. Осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством этанола.

Все полученные продукты перекристаллизовывали из этанола, гексана, смеси этанола с водой (1:1) или бензола с гексаном (1:2).

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (IIIa–в, д, е, IVa–м, о, п, Va–п, VI, VII) приведены в табл. 2, данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений (IIIa–в, д–ж, IVa–п, Va–п, VI, VII) – в табл. 1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грищенко А.С. Некоторые реакции N-аренсульфонил-1,4-хинонмоноиминов с енаминами: Дисс.... канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск, 1973. – 136 с.
2. Граник В.Г., Любчанская В.М., Муханова Т.И. Реакция Неницеску (обзор) // Хим.-фарм. журн. – 1993. – Т.27. – № 6. – С.37-55.
3. Domschke G. Ueber die Einwirkung von Enaminen auf Chinone. V. Die Bildung substituierter Benzo[1.2-b; 4.5-b']difurane aus Enaminen und p-Benzochinon // Chem. Ber. – 1966. – Bd.99. – № 3. – S.930-933.
4. Гринев А.Н., Урецкая Г.Я., Либерман С.Ф. Исследования в области хинонов. L. Конденсация 2,3-дихлорп-бензохинона с N-алкил(арил)-β-аминокротоновыми эфирами // ХГС. – 1971. – № 3. – С.335-338.
5. Гринев А.Н., Шведов В.И., Терентьев А.П. Исследования в области хинонов. X. Реакция ацетилацетонимина с п-бензохиноном // Журн. общ. хим. – 1956. – Т.26. – Вып.4-6 (5). – С.1449-1451.
6. Исследования в области хинонов. LII. Конденсация фенилсульфонил-п-бензохинона с имидами β-кетозэфиров / Ф.А. Трофимов, Н.Г. Цышкова, В.И. Ноздрич, А.Н. Гринев // Хим.-фарм. журн. – 1971. – Т.5. – № 1. – С.30-32.
7. Гринев А.Н., Шведов В.И., Терентьев А.П. Исследования в области хинонов. XI. Синтез некоторых замещенных индолов // Журн. общ. хим. – 1956. – Т.26. – Вып.4-6 (5). – С.1452-1453.
8. Allen G.R.Jr., Pidacks C., Weiss M.J. The Nenitzescu Indole Synthesis: Formation of Isomeric Indoles // Chem. and Ind. – 1965. – № 52. – P.2096-2097.
9. Littell R., Allen G.R.Jr. The Behavior of 2-Halo- and 2-Trifluoromethyl-1,4-benzoquinones in the Nenitzescu Indole Synthesis // J. Org. Chem. – 1968. – Vol.33. – № 5. – P.2064-2069.
10. Patrick J.B., Saunders E.K. Studies on the Nenitzescu synthesis of 5-hydroxyindoles // Tetrahedron Lett. – 1979. – Vol.20. – № 42. – P.4009-4012.
11. Poletto J.F., Weiss M.J. Nenitzescu Indole Synthesis with 2-Chloro-5-methylbenzoquinone // J. Org. Chem. – 1970. – Vol.35. – № 4. – P.1190-1191.
12. Eiden F., Kuklander U. Ueber die Darstellung von 5- und 6-Hydroxy-indol-Derivaten nach dem Nenitzescu-Verfahren I. Mitt. Ueber die Darstellung antiphlogistisch wirksamer Indol-

- Derivate // Arch. der Pharmaz. – 1971. – Vol.304. – № 1. – P.57-64.
13. Синтез и исследование противовирусной активности производных ариламино-п-бензохинона и 5-окси-6-ариламиноиндола / Гринев А.Н., Шведов В.И., Панишева Е.К., Богданова Н.С., Николаева И.С., Першин Г.Н. // Хим.-фарм. журн. – 1971. – Т.5. – № 5. – С.3-5.
14. Шведов В.И., Курило Г.Н., Гринев А.Н. Исследование в области хинонов. XLVIII. Синтез производных 2-бензил-5-оксииндола и 2-бензил-5-оксибензиндола // Хим.-фарм. журн. – 1970. – Т.4. – № 9. – С.7-12.
15. Машковский М.Д. Лекарства XX века. – М.: ООО «Изд-во Новая волна», 1998. – 320 с.
16. Граник В.Г. Основы медицинской химии. – М.: Вузовская книга, 2001. – 384 с.
17. Хинонимины в реакции Неницеску / Любчанская В.М., Панишева Е.К., Савина С.А., Алексеева Л.М., Шашков А.С., Граник В.Г. // Изв. АН. Сер. Химия. – 2005. – № 7. – С.1640-1649.
18. Хемиллюминесценция в процессе взаимодействия N-аренсульфонилбензохинониминов с N-ариламинокротонатами / Г.Н. Богданов, Е.А. Титов, В.Н. Штолько, А.С. Грищенко // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1972. – № 12. – С.2814-2816.
19. Титов Е.А., Грищенко А.С. Синтез 1-арил-2-метил-3-карбэтокси-5-аренсульфонамидоиндолов // Хим. и хим. технол. – 1972. – Т.15. – Вып.2. – С.239-242.
20. Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-хинониминов с енаминами / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Юсина А.Л., Санталова А.А., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В., Бурмистров К.С. // Журн. орган. хим. – 2011. – Т.47. – Вып.8. – С.1151-1162.
21. Синтез и роданирование N-алкил(трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Шеляженко С.В., Пироженко В.В., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. хим. – 2011. – Т.47. – Вып.4. – С.513-522.
22. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н. Синтез N-алкилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их реакции с нуклеофилами // Тези доп. VII Рег. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Дніпропетровськ. – 2010. – С.25.
23. Реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия и азидом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, С.В. Шеляженко, О.Н. Михайличенко // Хімічні Каразінські Читання – 2010: Тези доп. II Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. – Харків. – 2010. – С. 131-132.
24. Domschke G. Die 5-Hydroxy-indolsynthese nach C.D. Nenitzescu // Zeit. für Chem. – 1966. – Bd.6. – № 2. – S.41-51.
25. Матъе Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. – М.: Мир, 1975. – 556 с.
26. Гринев А.Н., Шведов В.И., Сугрובה И.П. Исследования в области хинонов. XXXVI. Конденсация иминов ацетилацетона с п-бензохиноном // Журн. общ. хим. – 1961. – Т.31. – Вып.7. – С.2298-2303.
27. Хлорирование N-аренсульфонамидофенолов и N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов / Авдеенко А.П., Величко Н.В., Романенко Е.А., Пироженко В.В., Шурпач В.И. // Журн. орган. хим. – 1991. – Т.27. – Вып.11. – С.2350-2361.
28. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных п-хинониминов и эфиров п-хинонмонооксимов IV. Хлорирование и бромирование N-арилсульфонил-2(3)-метил(2-хлор)-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. хим. – 2006. – Т.42. – Вып.3. – С.364-378.
29. Бурмистров С.И., Титов Е.А. N-Арилсульфонилхинонимины // Журн. общ. хим. – 1952. – Т.22. – С.999-1004.

Поступила в редакцию 28.09.2011