

УДК 547.732.4, 547.732.6

## СИНТЕЗ ТІЕНООКСИМІВ У РЕАКЦІЇ 5-ЙОД-2-НІТРОТІОФЕНУ З ГЕТАРИЛАЦЕТОНИТРИЛАМИ

Н. Радь, Ю. Тесленко, М. Обушак

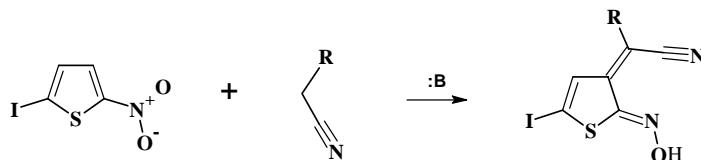
Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна  
e-mail: rad\_nazar@ukr.net

Синтезовано нові представники тієнооксимів та вдосконалено методики їхнього синтезу. З'ясовано, що проміжні  $\sigma$ -комплекси чутливі до полярності розчинника. Під час взаємодії імідазоліл- та тіазолілацетонітрилів з 2-йод-5-нітротіофеном утворюються Z- та E-ізомери, натомість у разі застосування в реакції (4-оксо-3,4-дигідрокіназолін-2-іл)ацетонітрилу виділено лише E-ізомер.

*Ключові слова:* 2-йод-5-нітротіофен, імідазолілацетонітрил, тіазолілацетонітрил, оксими.

У деяких нітрогетероциклічних системах метиленактивні сполуки приєднуються до гетероциклу з одночасним відновленням нітрогрупи до оксимної [1, 2].

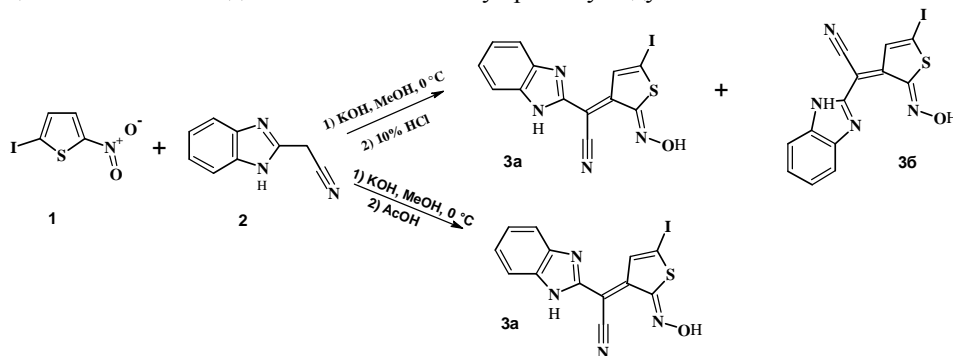
За результатами попередніх наших досліджень відомо, що 2-йод-5-нітротіофен реагує з ацетонітрилами в м'яких умовах [3, 4]. Унаслідок такої взаємодії нітрогрупа відновлюється до оксимної, а ацетонітрильний фрагмент приєднується в сусіднє до нітрогрупи положення 3 тіофенового кільця. Як наслідок, утворюються *син*- та *анти*-ізомери тієнооксимів:



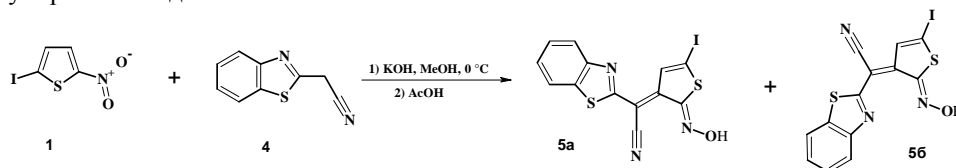
З метою докладнішого вивчення реакції 2-йод-5-нітротіофену з ацетонітрилами та пошуку нових способів її перебігу ми варіювали структуру гетарилацетонітрилів та умови проведення досліджень.

З огляду на наявність NH-фрагмента в бензімідазолілацетонітрилі **2** для зменшення кількості побічних продуктів реакцію проводили в м'якших умовах за температури 0 °С. У реакційну суміш 2-йод-5-нітротіофен **1** вносили твердим, а не у вигляді розчину, оскільки очікували, що весь субстрат перейде в добре розчинний у цьому випадку комплекс Мейзенгеймера. Червоний розчин перемішували протягом 30 хв, доки не прореагував 2-йод-5-нітротіофен **1**. За перебігом реакції стежили, використовуючи ТШХ.

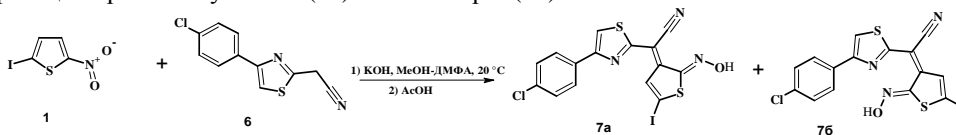
Залежно від методу виділення отримували один або суміш двох продуктів. Коли реакційну суміш виливали у крижану воду і підкислювали 10% HCl, продуктами виявилися *E*- (**3a**) та *Z*-ізомери (**3b**) оксимів. Натомість, утворюється лише один ізомер, якщо реакційну суміш нейтралізувати еквівалентною кількістю оцтової кислоти з подальшим виливанням у крижану воду:



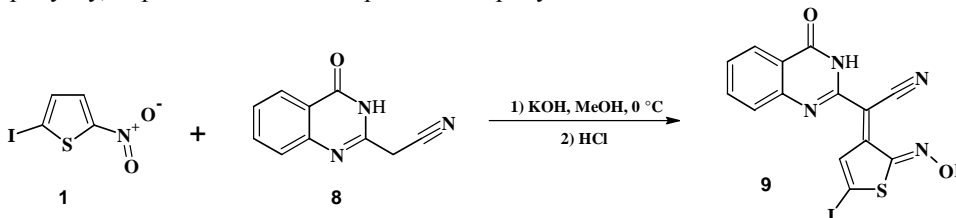
Розроблена методика успішно використана для проведення взаємодії між 2-йод-5-нітротіофеном **1** та бензотіазолацетонітрилом **4**. Синій розчин перемішували протягом 30 хв. У результаті реакції виділено суміш *E*- (**5a**) та *Z*-ізомерів (**5b**) з сумарним виходом 93 %.



4-(4-Хлорфеніл)тіазолацетонітрил **6** не розчинявся у спиртовому розчині, тому реакцію проводили за кімнатної температури у суміші метанол-ДМФА. Через 30 хв у червоному розчині не виявили 5-йод-2-нітротіофену **1**, проте внаслідок реакції отримали суміш *E*- (**7a**) та *Z*-ізомерів (**7b**).



Один ізомер було зафіксовано у реакції 5-йод-2-нітротіофену **1** з (4-оксо-3,4-дигідрокіназолін-2-іл)ацетонітрилом **8**. Після перемішування впродовж 1 год і підкислення 10% хлоридною кислотою (оцтова кислота була заслабка для осадження продукту) отримали малиново-оранжевий продукт **9**:



Усі синтезовані сполуки **3**, **5**, **7** і **9** чутливі до нагрівання, що ускладнює їхнє очищення методом перекристалізації, та розкладаються з виділенням фіолетового диму за спроби виміряти температуру плавлення.

**Експериментальна частина.** Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записували на приладі Varian Mercury 400 (400 МГц), розчинник ДМСО- $d_6$ . Хімічні зсуви наведено відносно сигналу ТМС, константи спин-спінової взаємодії зазначено у герцах.

**Синтез тієнооксимів 3, 5, 9.** У 8 мл метанолу розчинили 9 ммоль КОН. Розчин охолодили до 0 °С і додали 1,6 ммоль нітрилу. Після гомогенізації до забарвленого розчину досипали 1,5 ммоль 2-йод-5-нітротіофену **1**. Реакційну суміш перемішували до зникнення реагенту **1**, перебіг реакції відстежували з використанням ТШХ. Після завершення реакції додали 10 ммоль оцтової кислоти. Осад, одержаний після виливання суспензії у крижану воду, відфільтрували.

**1H-Бензімідазол-2-іл[(2-(гідроксиміно)-5-йодотіофен-3(2H)-іліден] ацетонітрил (3).** Вихід – 68 %;  $T_{\text{розкл.}} = 195\text{--}200$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ : 7,18–7,36 м (3H, 2CH-арен + CH-тіофен); 7,58–7,72 м (2H, 2CH-арен); 8,68 с (1H, NH); 13,67 с (1H, =N-OH); Знайдено, %: С 39,42; Н 1,82; І 31,83; N 14,04; S 8,41. Обчислено, %: С 39,61, Н 1,79, І 32,19, N 14,21, S 8,13.

**1,3-Бензтіазол-2-іл[(2-(гідроксиміно)-5-йодотіофен-3(2H)-іліден] ацетонітрил (5).** Вихід – 87 %;  $T_{\text{розкл.}} = 173\text{--}180$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ : 7,52 т (1H, J=6,0 Гц, CH); 7,60 т (1H, J=6,0 Гц, CH); 8,14 д (1H, J=6,0 Гц, CH); 8,18 д (1H, J=6,0 Гц, CH); 8,71 с (1H, CH-тіофен); 13,94 с (1H, =N-OH); Знайдено, %: С 38,32; Н 1,60; І 31,43; N 10,34; S 16,23. Обчислено, %: С 37,97, Н 1,47, І 30,86, N 10,22, S 15,59.

**[4-(4-Хлорофеніл)-1,3-тіазол-2-іл] [2-(гідроксиміно)-5-йодотіофен-3(2H)-іліден] ацетонітрил (5).** Вихід – 92 %;  $T_{\text{розкл.}} = 212\text{--}214$  °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ : 7,55 д (2H, J=6,8 Гц, 2CH-арен); 7,95 д (2H, J=6,8 Гц, 2CH-арен); 8,44 с (1H, CH-тіофен); 8,57 с (1H, CH-тіазол); 13,76 с (1H, =N-OH); Знайдено, %: С 38,53; Н 1,36; І 31,43; N 10,34; S 16,23. Обчислено, %: С 38,19, Н 1,50, Cl 7,52, І 26,90, N 8,91, S 13,59.

1. *Suwinski J., Swierczek K., Wagner P. et al.* Oximes as Intermediates or Final Products in Reaction of Nitroheteroarenes with Nucleophiles in the Presence of Sodium Methoxide-Methanol System // *J. Heterocycl.Chem.* 2003. Vol. 40. P. 523–528.
2. *Rahimizadeh M., Pordel M., Bakavoli M., Eshghi H.* The synthesis of highly fluorescent heterocyclic compounds: Pyrido[20,10:2,3]imidazo[4,5-*b*]quinoline-12-yl cyanides // *Dyes and Pigments.* 2010. Vol. 86. P. 266–270.
3. *Rad N., Teslenko Yu., Obushak M. et al.* Oximes as Products in the Reactions of 5-Substituted 2-Nitrothiophenes with Arylacetonitriles // *J. Heterocycl. Chem.* 2011. Vol. 48. P. 1371–1374.
4. *Радь Н., Обушак М., Тесленко Ю., Матійчук В.* Взаємодія 2-йод-5-нітротіофену з СН-кислотами // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 225–228.
5. *Reichard C.* Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators // *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94. P. 2319–2358.

**SYNTHESIS OF THIENONOXIMES IN THE REACTION OF 5-IODO-2-NITROTHIOPHEN WITH HETARYLACETONITRILES**

**N. Rad, Yu. Teslenko, M. Obushak**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: rad\_nazar@ukr.net*

New acetonitriles were investigated in the reaction with 5-iodo-2-nitrothiophene under basic condition. The method was modified in order to avoid formation of the byproducts when (4-oxo-3,4-dihydroquinazoline-2-yl)acetonitrile was applied. Elaborated method was extrapolated for other acetonitriles to synthesis new thienonoximes from 1,3-benzthiazol-2-ylacetonitrile, 1*H*-benzimidazol-2-ylacetonitrile and [4-(4-chlorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]acetonitrile.

In most cases tested reactions led to formation both geometric isomers of oximes. Solely *E*-isomer was identified in the reaction of 5-iodo-2-nitrothiophene with (4-oxo-3,4-dihydroquinazoline-2-yl)acetonitrile with applying thin layer chromatography. Both *Z*- and *E*-isomers were isolated when imidazolyl- and thiazolylacetonitrile were applied.

Meisenheimer complexes formed during reactions are sensitive to solvent polarity. The color of their solutions depend from solvent polarity

*Key words:* 2-iodo-5-nitrothiophen, imidazolylacetonitrile, thiazolilacetonitril, oximes.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014