

# ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Б.Д. Грищук, В.С. Барановський, Я.П. Ковальський\*, П.М. Горбовий  
\*Національний університет "Львівська політехніка"

УДК 547.53:311.37

## ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ МОНОАЛІЛОВОГО ЕТЕРУ ГЛІЦЕРИНУ І ДІАЛІЛОВОГО ЕТЕРУ 1,1,1-ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНУ

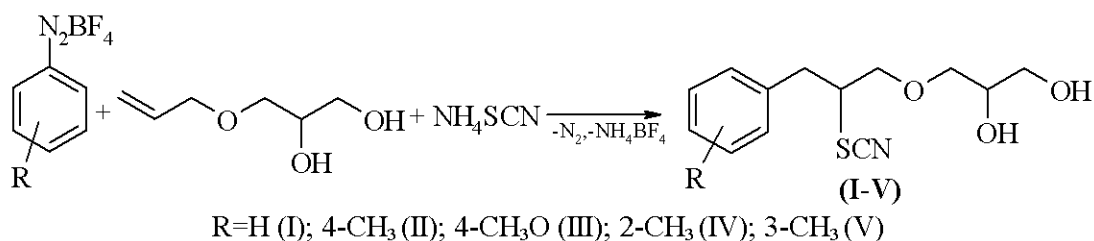
На даний час в реакції аніонарилювання досліджено лише моноалільні похідні – алілгалогеніди [1-3], алілові етери і естери [2,4,5] та окремі діалільні системи – діалілоксид [6], діалілсульфід, діалілові естери фталевої і ізопталевої кислот [7].

В більшості випадків реакційна здатність алільних систем у реакціях аніонарилювання нижча, ніж у вінільних похідних, кратні зв'язки яких активовані електроноакцепторними групами.

Особливий інтерес представляє вивчення реакцій аніонарилювання функціоналізованих алільних похідних, що містять функціональні групи, здатні вступати в реакції приєднання або заміщення. Так, на прикладі алілгліцидилового етеру [5] і йодистого алілу [3] було показано, що тїоціанатоарилування даних сполук проходить зі збереженням гліцидильного фрагменту і атома йоду відповідно, хоч в деяких випадках наявність легковідхідних груп у структурі ненасиченого субстрату приводить до утворення в умовах реакції 3-арилпропенів [8,9].

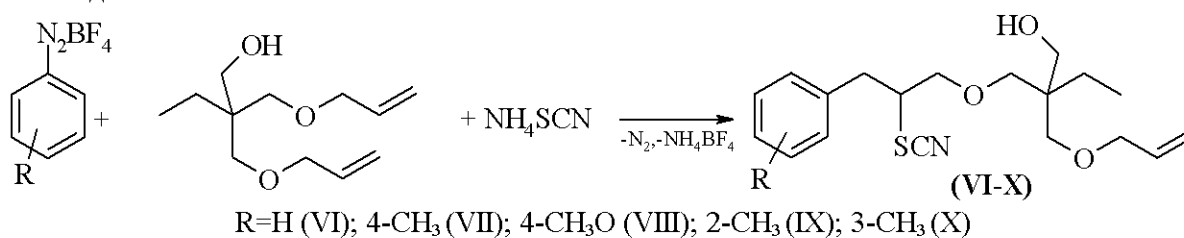
Серед алільних сполук, що містять гідроксильні групи в реакціях хлор- і тїоціанатоарилування вивчений тільки аліловий спирт [2]. З метою з'ясування впливу гідроксигруп на реакційну здатність алільних похідних в реакції тїоціанатоарилування нами досліджено моноаліловий етер гліцерину та діаліловий етер 1,1,1-триметилпропану.

Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію реагують з моноаліловим етером гліцерину в присутності роданід-аніонів в умовах купрокаталізу з виділенням азоту діазогрупи і утворенням продуктів тїоціанатоарилування – 3-(3-арил-2-тїоціанатопропокси)пропан-1,2-діолів (I-V) з виходами 20-28%:



Реакція проходить у водно-ацетоновому середовищі (1:3) в присутності каталізатора – тетрафлуороборату купруму (III) при температурі 5÷10<sup>0</sup>С. Оптимальне співвідношення реагентів – діазосіль – моноаліловий етер гліцерину – роданід – каталізатор складає 1,3:1:1,4:0,15.

Показано, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з діаліловим етером 1,1,1-триметилпропану в аналогічних умовах лише з утворенням адуктів тїоціанатоарилування за участю одного алільного фрагменту – 2-[(алілокси)метил]-2-[(2-тїоціанато-3-арилпропокси)метил]-1-бутанолів (VI-X) з виходами 28-35%:



Тїоціанатоарилування діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану відбувається у водно-ацетоновому середовищі (1:2) при температурі 10÷15<sup>0</sup>С. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль

діазонію - ненасичена сполука – роданід - каталізатор складає 1.5:1:1.5:0.15. Двократне збільшення, в порівнянні з наведеним вище співвідношенням, кількості солі діазонію, аніонідного реагенту і каталізатора не приводить до участі в реакції другого алільного фрагменту діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану, а тільки зумовлює зростання виходів ізотіоціанатоаренів – продуктів конкуруючої реакції Зандмейера. Крім того, тіоціанатоарилування моноалілового етеру гліцерину і діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану супроводжується побічними процесами – утворенням фенолів і ізотіоціанатоаренів, а також смолоподібних продуктів невстановленої будови.

Проведені дослідження показують, що незалежно від структури фрагменту, що розділяє дві алільні групи, тіоціанатоарилування проходить селективно з утворенням моноадуктів.

Нижчі виходи адуктів тіоціанатоарилування моноалілового етеру гліцерину і діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану, в порівнянні з моноалільними [1-5] і діалільними похідними [6,7], можливо пов'язані з наявністю в структурі молекул досліджуваних ненасичених сполук гідроксильних груп, які можуть зв'язувати в комплекси іони купруму (II), тим самим інактивуючи каталітичний процес, що узгоджується з літературними даними з тіоціанатоарилування алілового спирту, де вихід цільового продукту в 4 рази нижчий, ніж у випадку хлористого алілу [2].

Виходи, константи, дані елементного аналізу і ЯМР <sup>1</sup>H спектрів синтезованих речовин (I-X) представлені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Виходи, константи і дані елементного аналізу 3-(3-арил-2-тіоціанатопропокси)пропан-1,2-діолів (I-V) і 2-[(алілокси)метил]-2-[(2-тіоціанато-3-арилпропокси)метил]-1-бутанолів (VI-X)

№	R	Вихід %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
					знайдено	обчислено	N	S		N	S
I	H	28	1.5619	1.2143	71.39	71.61	5.07	11.73	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S	5.24	11.99
II	4-CH <sub>3</sub>	24	1.5703	1.2119	76.21	76.41	4.74	11.14	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S	4.98	11.40
III	4-CH <sub>3</sub> O	26	1.5711	1.2482	78.29	78.34	4.60	10.52	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> S	4.71	10.78
IV	2-CH <sub>3</sub>	24	1.5742	1.2196	76.15	76.41	4.71	11.08	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S	4.98	11.40
V	3-CH <sub>3</sub>	20	1.5756	1.2189	76.34	76.41	4.59	11.36	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S	4.98	11.40
VI	H	31	1.5324	1.0925	99.19	99.34	3.85	9.01	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> S	4.01	9.18
VII	4-CH <sub>3</sub>	35	1.5287	1.0803	103.73	103.99	3.58	8.79	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> S	3.85	8.82
VIII	4-CH <sub>3</sub> O	35	1.5308	1.1093	105.81	105.92	3.46	8.39	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> S	3.69	8.45
IX	2-CH <sub>3</sub>	29	1.5275	1.0761	103.94	103.99	3.74	8.57	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> S	3.85	8.82

X	3-CH <sub>3</sub>	28	1.5293	1.0825	103.61	103.99	3.9 0	8.68	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> S	3.85	8.82
---	-------------------	----	--------	--------	--------	--------	----------	------	---	------	------

Будова синтезованих тіоціанатів підтверджена даним ІЧ та ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії. ІЧ спектри сполук містять смуги поглинання тіоціанатних груп в області 2152-2160 см<sup>-1</sup> і гідроксильних груп при 3360-3374 см<sup>-1</sup>. Смуги поглинання при 1636-1648 см<sup>-1</sup> і 808-816 см<sup>-1</sup>, що характеризують валентні і деформаційні коливання кратного зв'язку вільного алільного фрагменту, спостерігаються лише в спектрах сполук (VI-X).

В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах сполук (I-III) спостерігаються сигнали протонів ароматичних ядер (мультиплет 7.42-6.96 м. д.), СН<sub>2</sub>-груп, зв'язаних з ароматичним фрагментом (дублет дублетів при 3.26-3.24 м. д. і 3.06-3.04 м. д.), і СН-груп, зв'язаних з тіоціанатною групою (мультиплет 3.85-3.75 м. д.).

ЯМР <sup>1</sup>H спектри сполук (VI-VIII) містять сигнали протонів ароматичних ядер в області 7.39-7.01 м. д. (мультиплети). Вільний алільний фрагмент характеризується мультиплетом СН-протонів в області 5.98-5.81 м. д., двома дублетами дублетів 5.27-5.25 м. д. і 5.18-5.16 м. д. з константами спінової взаємодії 17 і 10 Гц, що відповідають транс- і цис-протонам СН<sub>2</sub>-груп. Протони СН<sub>2</sub>-груп, зв'язаних з ароматичним фрагментом, утворюють два дублети дублетів при 3.26-3.25 і 3.15-3.13 м. д. з константами спінової взаємодії 7 і 8 Гц, а протони СН-груп, зв'язаних з тіоціанатною групою, разом із протонами СН<sub>2</sub>-груп, зв'язаних з ОН-групами, утворюють мультиплет в області 3.95-3.37 м. д.

Таблиця 2

Дані ЯМР<sup>1</sup>H спектрів 3-(3-арил-2-тіоціанатопропокси)пропан-1,2-діолів (I-III) і 2-[(алілокси)метил]-2-[(2-тіоціанато-3-арилпропокси)метил]-1-бутанолів (VI-VIII)

№	Хім. зсув, δ м.д.
I	7.42-7.23 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4.03 д (J <sub>HH</sub> 5 Гц) [2H, -OCH <sub>2</sub> CH(SCN)]; 3.93-3.86 м [1H, -CH(OH)]; 3.84-3.76 м [1H, CH(SCN)]; 3.70 д.д. (J <sub>HH</sub> 4 Гц) 3.60 д.д. (J <sub>HH</sub> 6 Гц) (2H, -CH <sub>2</sub> OH); 3.55-3.46 м [2H, -OCH <sub>2</sub> CH(OH)]; 3.43 уш. с. (1H, -OH); 3.26 д.д. (J <sub>HH</sub> 6 Гц), 3.06 д.д. (J <sub>HH</sub> 8 Гц) (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
II	7.23-6.96 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4.02 д (J <sub>HH</sub> 5 Гц) [2H, -OCH <sub>2</sub> CH(SCN)]; 3.94-3.87 м [1H, -CH(OH)]; 3.85-3.77 м [1H, CH(SCN)]; 3.69 д.д. (J <sub>HH</sub> 4 Гц) 3.58 д.д. (J <sub>HH</sub> 6 Гц) (2H, -CH <sub>2</sub> OH); 3.56-3.48 м [2H, -OCH <sub>2</sub> CH(OH)]; 3.41 уш. с. (1H, -OH); 3.25 д.д. (J <sub>HH</sub> 6 Гц), 3.05 д.д. (J <sub>HH</sub> 8 Гц) (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 2.24 с (3H, CH <sub>3</sub> ).
III	7.29-7.10 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4.03 д (J <sub>HH</sub> 5 Гц) [2H, -OCH <sub>2</sub> CH(SCN)]; 3.94-3.85 м [1H, -CH(OH)]; 3.84-3.75 м [1H, CH(SCN), 3H, 4-CH <sub>3</sub> O]; 3.71 д.д. (J <sub>HH</sub> 4 Гц) 3.59 д.д. (J <sub>HH</sub> 6 Гц) (2H, -CH <sub>2</sub> OH); 3.56-3.46 м [2H, -OCH <sub>2</sub> CH(OH)]; 3.40 уш.с. (1H, -OH); 3.24 д.д. (J <sub>HH</sub> 6 Гц), 3.04 д.д. (J <sub>HH</sub> 8 Гц) (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ).
VI	7.39-7.14 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 5.96-5.83 м (1H, -CH=); 5.27 д.д. (17 Гц) (H-транс, CH <sub>2</sub> =), 5.18 д.д. (J <sub>HH</sub> 10 Гц) (H-цис, CH <sub>2</sub> =); 3.99-3.95 м (4H, OCH <sub>2</sub> -); 3.80-3.68 м [1H, CH(SCN)]; 3.62 т [2H, CH <sub>2</sub> OH]; 3.51-3.39 м (4H, CH <sub>2</sub> O-); 3.26 д.д. (7 Гц), 3.15 д.д. (8 Гц) (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 2.80 уш.с. (1H, OH); 1.49-1.31 м (2H, CH <sub>2</sub> ); 0.86 т (3H, CH <sub>3</sub> )
VII	7.29-7.01 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5.97-5.82 м (1H, -CH=); 5.25 д.д. (16 Гц) (H-транс, CH <sub>2</sub> =), 5.16 д.д. (J <sub>HH</sub> 10 Гц) (H-цис, CH <sub>2</sub> =); 3.98-3.93 м (4H, OCH <sub>2</sub> -); 3.82-3.71 м [1H, CH(SCN)]; 3.60 т [2H, CH <sub>2</sub> OH]; 3.50-3.37 м (4H, CH <sub>2</sub> O-); 3.25 д.д. (7 Гц), 3.13 д.д. (8 Гц) (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 2.83 уш.с. (1H, OH); 2.22 с (3H, 4-CH <sub>3</sub> ); 1.48-1.29 м (2H, CH <sub>2</sub> ); 0.85 т (3H, CH <sub>3</sub> )
VIII	7.33-7.16 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5.98-5.81 м (1H, -CH=); 5.27 д.д. (16 Гц) (H-транс, CH <sub>2</sub> =), 5.17 д.д. (J <sub>HH</sub> 11 Гц) (H-цис, CH <sub>2</sub> =); 4.00-3.94 м (4H, OCH <sub>2</sub> -); 3.82-3.67 м [1H, CH(SCN)]; 3H, 4-CH <sub>3</sub> O]; 3.60 т [2H, CH <sub>2</sub> OH]; 3.52-3.39 м (4H, CH <sub>2</sub> O-); 3.26 д.д. (7 Гц), 3.14 д.д. (8 Гц) (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 2.81 уш.с. (1H, OH); 1.48-1.30 м (2H, CH <sub>2</sub> ); 0.86 т (3H, CH <sub>3</sub> )

Дослідження антимікробної активності синтезованих тіоціанатів показало, що вони є неактивними у відношенні до штамів золотистого стафілококу, псевдомонад, аеробних бацил та кишкових паличок.

#### Експериментальна хімічна частина

ІЧ спектри сполук (I-X) записані в тонкій плівці на спектрофотометрі SPECORD M80. Спектри ЯМР<sup>1</sup>H зняті в ДМСО-D<sub>6</sub> на приладі Varian VXR-300 (300 МГц), зовнішній стандарт – ГМДС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТІХ на пластинах Silufol UV-254 (елюент – гептан-хлороформ, 7:4).

#### 3-(3-феніл-2-тіоціанатопропокси)-пропан-1,2-діол (I)

До 0.10 моль моноалілового етеру гліцерину, 0.015 моль тетрафлуороборату купруму (II) і 0.15 моль роданіду амонію в 250 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали протягом 2 год. 0.15 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при 5 ÷ 10<sup>0</sup>С протягом 1.5 год. Після закінчення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки етеру залишок хроматографували на колонці з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (елюент – гексан–

хлороформ–метанол, 5:4:2) і далі після упарювання елюенту проводили ІЧ-спектрофотометричний аналіз одержаних фракцій. Проводили відбір фракцій, в яких спостерігалися смуги поглинання тіоціанатної групи. Отримано 5.3 г (28%) речовини (I) у вигляді жовтого мастила.

Аналогічно синтезовані сполуки (II-V).

#### **2-[(Алілокси)метил]-2-[(2-тіоціанато-3-фенілпропокси)метил]-1-бутанол (VI)**

До 0.05 моль діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану, 0.006 моль тетрафлуороборату купруму (II) і 0.15 моль роданіду амонію в 200 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали протягом 2.5 год. 0.16 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при  $10 \pm 15^\circ\text{C}$  протягом 2.5 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 150 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки етеру залишок хроматографували на колонці з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (елюент – гептан-хлороформ, 7:4). Після упарювання елюенту фракції аналізували спектрофотометрично. Отримано 12.3 г (31%) речовини (VI) у виді в'язкого мастила темно-жовтого кольору.

Аналогічно синтезовано сполуки (VII-X).

#### **Експериментальна біологічна частина**

Антимікробна активність синтезованих сполук (I-X) досліджувалася відносно 4 музейних штамів *Staphylococcus aureus* ATCC 2022, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 і *Bacillus cereus* ATCC 10702.

Для визначення протимікробної активності користувались методом серійних розведень у рідкому живильному середовищі м'ясо-пептонному бульйоні (МПБ) з рН 7.2-7.4.

Спочатку готували 1 % маточні розчини речовин у  $70^\circ$  етилового спирті і диметилформаміді (ДМФА). Безпосередньо перед дослідом їх розводили в 2 мл МПБ від 1:2500 до 1:640000. У кожен пробірку вносили по 0,2 мл бактеріальної суспензії досліджуваних культур з концентрацією мікробних тіл  $10^5$  в 1 мл. Посіви інкубували при  $37^\circ\text{C}$  протягом 18-24 год., після чого візуально враховували наявність чи відсутність росту. За мінімальну бактеріостатичну концентрацію (МБСК) приймали ту найменшу кількість речовини, в присутності якої відбувалось пригнічення росту культури. Її виражали числовим значенням розведення активного субстрату.

Контролем були пробірки, які містили еквівалентну кількість  $70^\circ$  етилового спирту чи ДМФА.

Кожний дослід повторювався п'ятикратно. Результати оброблено за методом варіаційної статистики з використанням значення медіани (Me).

#### **РЕЗЮМЕ**

*Взаємодією тетрафлуороборатів арендіазонію з моноаліловим етером гліцерину і діаліловим етером 1,1,1-триметилпропану в присутності тіоціанат-нуклеофілу одержано 3-(3-арил-2-тіоціанатопропокси)пропан-1,2-діоли і 2-[(алілокси)метил]-2-[(2-тіоціанато-3-арилпропокси)метил]-1-бутаноли. Незалежно від співвідношення реагентів другий алільний фрагмент діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану не вступає в реакцію тіоціанатоарилування. Наявність гідроксильних груп у молекулах даних ненасичених сполук приводить до зниження їх реакційної здатності в порівнянні з алільними похідними, що не містять даних груп.*

#### **РЕЗЮМЕ**

*Взаимодействием тетрафтороборатов арилдиазония с моноаллиловым эфиром глицерина и диаллиловым эфиром 1,1,1-триметилпропана в присутствии тиоцианат-нуклеофила получены 3-(3-арил-2-тиоцианатопропокси)пропан-1,2-диоли и 2-[(аллилокси)метил]-2-[(2-тиоцианато-3-арилпропокси)метил]-1-бутаноли. Независимо от соотношения реагентов второй аллильный фрагмент диаллилового эфира 1,1,1-триметилпропана не вступает в реакцию тиоцианатоарилування. Наличие гидроксильных групп в молекулах данных непредельных соединений приводит к снижению их реакционной способности по сравнению с аллильными производными, не содержащими этих групп.*

#### **SUMMARY**

*By interaction of arendiazonium tetrafluoroborates with monoallyl ether of glycerol and diallyl ether of 1,1,1-threemethylpropane in presence of thiocyanat-nucleophile are obtained 3-(3-aryl-2-thiocyanatopropoxy)propan-1,2-diols and 2-[(allyloxy)methyl]-2-[(2-thiocyanato-3-arylpropoxy)methyl]-1-butanols. Irrespective of the relationship of reactants the second allyl fragment of diallyl ether of 1,1,1-*

*threemethylolpropane does not receive participation in reaction of thiocyanatoarylation. The presence of hydroxyl groups in molecules of that unsaturated compounds results in a decrease of their reactivity as contrasted to allyl derivatives, not inclusive of these groups.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я., Бруш Д.М. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллилов // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – Вып. 7. – С. 1655-1658.
2. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Карпьяк В.В., Роговик М.П. Тиоцианатоарилрование аллильных соединений. // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – Вып. 8. – С. 1823-1827.
3. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М., Барановский В.С. Реакции тетрафтороборатов арендиазония с иодистым аллилом в присутствии роданида // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69. – Вып. 6. – С. 995-998.
4. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е. Я. Реакции арендиазонийтетрафтороборатов с аллилглицидиловым эфиром в присутствии хлорида натрия и калиевых солей ксантогенатовых кислот // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68. – Вып. 7. – С. 1186-1188.
5. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с аллилглицидиловым эфиром в присутствии роданид-иона // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69. – Вып. 6. – С. 999-1001.
6. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70. – Вып. 5. – С. 809-814.
7. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М. Тиоцианатоарилування діалілових естерів фталевої та ізофталевої кислот // Тези ХІХ Української конференції з органічної хімії. – Львів. – 2001. – С. 206.
8. Обушак Н.Д., Карпьяк В.В., Ганущак Н.И. Взаимодействие аллилхлорида и аллилацетата с хлоридами арилдиазония. // Вест. Львов. у-та. Серия: химия. – 1987. – Вып. 28. – С. 71-73.
9. Карпьяк В.В., Обушак Н.Д., Тихонов В.П., Ганущак Н.И. Взаимодействие аллилформиата с солями диазония // Вестн. Львов. ун-та. Сер. Хим. – 1989. – Вып. 30. – С. 89-92.

*Поступило до Редакції 27.09.2002 р.*

**В.Д. Дяченко, Р.П. Ткачов**  
**Луганський державний педагогічний**  
**університет імені Тараса Шевченка**

УДК 547.825

### О-ТОЛІЛКАРБАМОІЛТІОАЦЕТАМІД ЯК ЗРУЧНИЙ РЕАГЕНТ У СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ НІКОТИНАМІДУ

Похідні нікотинаміду широко відомі як біологічно активні сполуки. Нікотинамід, вітамін РР, є засобом проти пелагри [1]. Його похідні використовуються для лікування порушень серцевого кровообігу [2], проявляють антигельмінтну [3] та гербіцидну [4,5] активність. Продовжуючи пошук нових методів синтезу потенційно біологічно активних похідних нікотинаміду [6] нами вивчена взаємодія етоксиметиліденпохідних ціаноацетанілідів (I) з о-толількарбамоїлтіоацетамідом (II) у присутності натрій етилату. Знайдено, що дана реакція приводить до утворення бутадієнтіолів (III а-в) - продуктів нуклеофільного вінільного заміщення, та 6-аміно-2-меркапто-5-(м-толіль)карбамоїл-3-(о-толіль)карбамоїлпіридину (IV).

ІЧ-спектри сполук (III), (IV) мають характерний для амінів набір смуг поглинання валентних коливань при  $\nu$  3150-3330  $\text{cm}^{-1}$ . В ІЧ-спектрах бутадієнів (III а-в) присутній сигнал спряженої нітрильної групи при  $\nu$  2212-2218  $\text{cm}^{-1}$ , який відсутній у піридину (IV).

При вивченні реакційної здатності отриманих сполук знайдено, що вони алкілюються алкілгалогенідами (V а,б) по атому сульфуру з утворенням алкілтіопіридинів (VI а-г), будова яких підтверджена спектроскопічними даними (табл. 1,2), а також хімічними перетвореннями. Так, сполуки (VI а,в) при взаємодії з триетилортоформіатом утворюють піридо[2,3-d]піримідини (VII а,б), а піридин (VI б) бромується двократним надлишком брому до похідної (VIII) (експерим. частина, табл. 1, 2).