

**СИНТЕЗ 2-(КАРБАМИДОТИО)-3Н-АЗЕПИНОВ
НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ТИОМОЧЕВИНЫ
С 4-ЗАМЕЩЕННЫМИ АРИЛАЗИДАМИ**

Стульников Д.В., Покровская А.В., Воробьев И.Г., Будруев А.В.

Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, д. 23

Ранее нами была продемонстрирована эффективность О- и N-нуклеофилов (спирты, амины, еноляты) в фотохимическом синтезе 2-замещенных 3Н-азепинов. Показано, что в данном процессе тиомочевина проявляет нуклефильные свойства по атому серы, что приводит к образованию продуктов S-присоединения. В настоящей работе впервые осуществлено фотоиницированное взаимодействие *para*-замещенных арилазидов с тиомочевинной, что открывает путь к синтезу новых полифункциональных гетероциклов — потенциальных хелаторов металлов и биоактивных молекул.

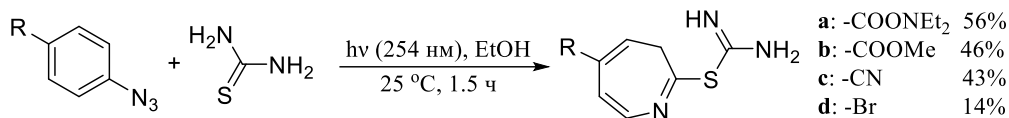


Схема синтеза 2-(карбамимидоилтио)-3Н-азепинов

В приведенных условиях тиомочевина реагирует с арилазидами с образованием 2-(карбамимидотио)-3Н-азепинов, тогда как образование изомерных 2-тиомочевино-3Н-азепинов зарегистрировано не было, предположительно вследствие сравнительно более низкой нуклеофильности атома азота в тиомочевине, по сравнению с серой.

Показано, что эффективность нуклеофильной атаки тиомочевины на электронодефицитный кетениминовый фрагмент интермедиата существенно зависит от электронной природы заместителя в исходном арилазиде. При облучении 4-азидо-N,N-диэтилбензамида, метил 4-азидобензоата, 4-азидобензонитрила и 1-азидо-4-бромбензола в присутствии тиомочевины наблюдается образование соответствующих 2-замещенных азепинов. Максимальный выход (56%) достигается при использовании амидного заместителя, тогда как наличие электронодонорного брома резко снижает выход (14%) вероятно, вследствие уменьшения электрофильности кетениминового центра.

Наличие электроноакцепторных сложноэфирной и нитрильной групп, несмотря на активацию 1,2-дидегидроазепинового интермедиата, приводит к несколько более низкому выходу (46% и 43%), что может быть связано с побочными процессами или менее эффективной стабилизацией интермедиата в условиях реакции. Полученные результаты коррелируют с ранее наблюдавшейся закономерностью для S-нуклеофилов (дикетонов), где электроноакцепторные группы также способствовали росту выхода целевых продуктов.