

подтверждает наличие в его спектре ПМР сигналов протонов исключительно формы IIIб. Отсутствие гетероциклизации соединения IIIб в 4-гидрокси-4-фенил-5-фенилсульфонилгексагидропиримидин-2-тион (IVб) можно объяснить пониженной электрофильностью карбонильной группы в соединении IIIб, а также стерическими препятствиями со стороны тозилльной группы.

При кипячении раствора соединения IVа в этаноле или в ацетонитриле в присутствии 0,1 эквивалента TsOH в течение 1 ч с выходом 86% образуется 6-метил-5-тозил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Va). В аналогичных условиях (3-оксопропил)тиомочевина IIIб не превращается в 6-фенил-5-фенилсульфонил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Vб). Однако при использовании более 0,5 эквивалента TsOH (этанол или ацетонитрил, кипячение) соединение IIIб превращается с выходом 80% в тетрагидропиримидин Vб, что протекает, очевидно, через стадию образования циклической изомерной формы IVб.

6-Метил-5-тозил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Va). $T_{пл}$ 229 °C (разл.; этанол). ИК спектр: 3187, 3137 (N—H), 1667 (C=C), 1604 (тиоамид-II), 1298, 1143 (SO₂), 812 (C—Наром), 1219 см⁻¹. Спектр ПМР: 10,21 (1H, уш. с, N(1)—H); 9,10 (1H, уш. с, N(3)—H); 7,74 (2H, д, $J = 8,3$ Гц, Наром); 7,43 (2H, д, Наром); 3,87 (2H, с, 4-H); 2,40 (3H, с, CH₃ в Ts); 2,17 м. д. (3H, с, 6-CH₃). Найдено, %: C 51,15; H 4,95; N 9,78. C₁₂H₁₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: C 51,04; H 5,00; N 9,92.

6-Фенил-5-фенилсульфонил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Vб). $T_{пл}$ 238...238,5 °C (разл.; этанол). ИК спектр: 3389, 3162 (N—H), 1663 (C=C), 1568, 1548 (тиоамид-II), 1294, 1137 (SO₂), 726 (C—Наром), 1208 см⁻¹. Спектр ПМР: 10,46 (1H, уш. с, N(1)—H); 9,23 (1H, уш. с, N(3)—H); 7,12...7,68 (10H, м, 6-Ph и 5-SO₂Ph); 4,13 м. д. (2H, д, $J_{NH,4H} = 2,0$ Гц, 4-H). Найдено, %: C 58,01; H 4,14; N 8,62. C₁₆H₁₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: C 58,16; H 4,27; N 8,48.

ИК спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu IR-435 в вазелиновом масле. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker MSL-200 для растворов образцов в ДМСО-*d*₆.

Данные элементного анализа на C, H, N для соединений Va,б соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуталев А. Д., Кукса В. А. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 97.
2. Шуталев А. Д., Кукса В. А. // ХГС. — 1997. — № 1. — С. 105.
3. Atwal K. S., Swanson B. N., Unger S. E., Floyd D. M., Moreland S., Hedberg A., O'Reilly B. C. // J. Med. Chem. — 1991. — Vol. 34. — P. 806.
4. Kappe C. O. // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49. — P. 6937.

А. Д. Шуталев

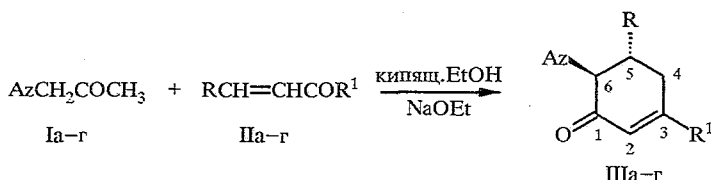
Государственная академия тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова, Москва 17571,
e-mail: shutaley@orc.ru

Поступило в редакцию 08.12.97

НОВАЯ РЕАКЦИЯ N-АЦЕТОНИЛАЗОЛОВ

Ранее было установлено, что N-ацетонил- и N-фенацилазолы при взаимодействии с α,β -непредельными нитрилами (арилметиленамалононитрилами) в присутствии основания образуют 5-(N-азолил)-2-амино-4Н-пираны [1, 2]. В данной работе показано, что N-ацетонилазолы (I) в катализируемой основанием реакции с α,β -непредельными кетонами (II) дают не пираны, а 6-членные карбоциклы — циклогексеноны (III).

Основание берут в количестве 15...20% мол.; реакция протекает быстро (5...15 мин), с выходами 50...75%, и стереоселективно — образуются исключительно транс-изомеры III, что следует из значений $J_{H5,H6} = 13,0...13,5$ Гц. Заместители в молекулах I и II могут широко варьироваться, что позволяет получать разнообразные соединения III.



I, III a Az = бензотриазол-1-ил, б Az = 5-нитротетразол-2-ил, в Az = 3-нитро-1,2,4-триазол-1-ил, г Az = 4-нитроимидазол-1-ил; II, III a R = Ph, R¹ = циклопропил; б R = 2-тиенил, R¹ = 2-(2-тиенил)винил; в R = R¹ = Ph; г R = Ph, R¹ = 2-тиенил

Спектры ПМР соединений III снимали в (CD₃)₂SO, спектры ЯМР ¹³C — в (CD₃)₂SO на приборе Bruker AM-300 с рабочей частотой 300,13 и 75,47 Гц соответственно.

транс-6-(Бензотриазол-1-ил)-5-фенил-3-циклопропилциклогекс-2-енон (IIIa). Выход 48%. T_{пл} 186...187 °C. Спектр ПМР: 0,95...1,05 (4H, м); 1,8...1,9 (1H, м) (все — H_{циклопропил}); 2,63 (1H, д, д, J = 18,0, 4,5 Гц, 4-Н); 3,00 (1H, д, д, д, J = 18,0, 11,7, 2,4 Гц, 4'-Н); 4,33 (1H, д, д, J = 13,5, 11,7, 4,5 Гц, 5-Н); 6,14 (1H, д, J = 2,4 Гц, 2-Н); 6,25 (1H, д, J = 13,5 Гц, 6-Н); 7,0...7,15 (3H, м); 7,25...7,35 (3H, м); 7,41 (1H, т); 7,66 (1H, д); 7,85 м. д. (1H, д) (все — H_{Az}). Спектр ЯМР ¹³C: 8,2; 9,1; 18,2 (все — C_{циклопропил}); 35,7 (C₄); 46,5 (C₅); 67,3 (C₆); 110,9; 119,6 (оба — C_{Az}); 122,0 (C₂); 123,8; 127,3; 127,5; 128,0; 128,7; 134,6; 140,7; 145,8 (все — C_{Az}); 169,6 (C₃); 191,2 м. д. (C₁). Найдено, %: C 76,94; H 5,91; N 12,76. C₂₁H₁₉N₃O. Вычислено, %: C 76,57; H 5,81; N 12,76.

транс-6-(5-Нитротетразол-2-ил)-5-(2-тиенил)-3-[2-(2-тиенил)винил]циклогекс-2-енон (IIIб). Выход 64%. T_{пл} 183...186 °C. Спектр ПМР: 3,32 (1H, д, д, J = 17,7, 12,2, 1,9 Гц, 4'-Н); 3,55 (1H, д, д, J = 17,7, 4,7 Гц, 4-Н); 4,62 (1H, д, д, д, J = 13,0, 12,2, 4,7 Гц, 5-Н); 6,40 (1H, д, J = 1,9 Гц, 2-Н); 6,51 (1H, д, J = 13,0 Гц, 6-Н); 6,90 (1H, д, д, H_{тиенил}); 7,02 (1H, д, J = 16,0 Гц, =C—H); 7,07 (1H, д); 7,13 (1H, д, д); 7,32 (1H, д); 7,41 (1H, д); 7,59 (1H, д) (все — H_{тиенил}); 7,65 м. д. (1H, д, J = 16,0 Гц, =C—H). Спектр ЯМР ¹³C: 33,4 (C₄); 40,4 (C₅); 74,1 (C₆); 123,7 (C₂); 125,4; 126,1; 126,4; 127,0; 128,5; 128,9; 130,6; 131,5; 141,0; 141,1 (все — C_{тиенил} и C=C); 158,5 (C₃); 165,7 (C_{Az}); 188,6 м. д. (C₁). Найдено, %: C 50,88; H 3,44; N 17,80; S 15,71. C₁₇H₁₃N₅O₃S₂. Вычислено, %: C 51,12; H 3,28; N 17,53; S 16,05.

транс-6-(3-Нитро-1,2,4-триазол-1-ил)-3,5-дифенилциклогекс-2-енон (IIIв). Выход 75%. T_{пл} 167...168 °C. Спектр ПМР: 3,40 (1H, д, д, J = 18,3; 5,0 Гц, 4-Н); 3,56 (1H, д, д, д, J = 18,3; 11,1, 2,3 Гц, 4'-Н); 4,32 (1H, д, д, д, J = 13,2; 11,1; 5,0 Гц, 5-Н); 6,07 (1H, д, J = 13,2 Гц, 6-Н); 6,60 (1H, д, J = 2,3 Гц, 2-Н); 7,2...7,4 (3H, м); 7,5 (5H, м); 7,8 (2H, м) (все — H_{Ph}); 8,56 м. д. (1H, с, H_{Az}). Спектр ЯМР ¹³C: 36,7 (C₄); 46,6 (C₅); 69,7 (C₆); 123,2 (C₂); 127,1; 128,1; 128,2; 129,4; 129,5; 131,3; 138,1; 139,8 (все — C_{Ph}); 148,1 (C_{Az}); 160,8 (C₃); 163,1 (C_{Az}); 190,8 м. д. (C₁). Найдено, %: C 67,00; H 4,08; N 15,53. C₂₀H₁₆N₄O₃. Вычислено, %: C 66,66; H 4,48; N 15,55.

транс-6-(4-Нитроимидазол-1-ил)-3-(2-тиенил)-5-фенилциклогекс-2-енон (IIIг). Выход 62%. T_{пл} 209...211 °C. Спектр ПМР: 3,47 (2H, м, 4-Н и 4'-Н); 4,22 (1H, д, т, J = 13,4, 8,0 Гц, 5-Н); 5,80 (1H, д, J = 13,4 Гц, 6-Н); 6,60 (1H, с, 2-Н); 7,2...7,4 (4H, м, 3H_{Ph} и H_{тиенил}); 7,5...7,6 (3H, м, 2H_{Ph} и H_{Az}); 7,75 (1H, д); 7,80 (1H, д) (оба — H_{тиенил}); 8,10 м. д. (1H, д, H_{Az}). Спектр ЯМР ¹³C: 36,8 (C₄); 45,8 (C₅); 66,6 (C₆); 120,1 (C_{Az}); 121,9 (C₂); 128,1; 129,3; 129,7; 130,7; 131,8 (все — C_{Ph} и C_{тиенил}); 138,3 (C_{Az}); 139,7; 141,2 (C_{Ph} и C_{тиенил}); 147,2 (C_{Az}); 153,0 (C₃); 192,1 м. д. (C₁). Найдено, %: C 62,59; H 3,88; N 11,65; S 9,08. C₁₉H₁₅N₃O₃S. Вычислено, %: C 62,45; H 4,14; N 11,51; S 8,76.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самет А. В., Шестопалов А. М., Семенов В. В. // ХГС. — 1995. — № 12. — С. 1699.
2. Самет А. В., Шестопалов А. М., Стручкова М. И., Нестеров В. Н., Стручков Ю. А., Семенов В. В. // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 8. — С. 2050.

А. В. Самет, В. В. Качала, В. В. Семенов

Институт органической химии РАН
им. Н. Д. Зелинского, Москва 117913

Поступило в редакцию 18.11.97