

Для решения этой задачи мы задались целью в качестве субстратов синтезировать метиловые эфиры 2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3-карбоновой кислоты, в которой очень реакционная цианогруппа была бы заменена менее реакционноспособной, но более липофильной метоксикарбонильной группой.

Конденсацией халкона с метиловым эфиром тиокарбамоилуксусной кислоты в присутствии пиперидина с последующим кратковременным кипячением в разб. HCl впервые получен метиловый эфир 4,6-дифенил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3-карбоновой кислоты (I). Его дальнейшая обработка этиловым эфиром 4-хлорацетоксусной кислоты в присутствии эквимолярного количества триэтиламина при нагревании при 60...70 °С в течение 30 мин ведет через промежуточный 1,4-дигидропиридин II к метиловому эфиру 5,7-дифенил-3-этоксикарбонилметил-4,7-дигидро-1,4-дигидропиридин-8-карбоновой кислоты (III).

Метиловый эфир 4,6-дифенил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3-карбоновой кислоты (I, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S). Выход 59%. T<sub>пл</sub> 142...143 °С. ИК спектр: 1732 (CO), 3276 см<sup>-1</sup> (NH). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 3,68 (3H, с, COOCH<sub>3</sub>); 4,06 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>34</sub> = 8 Гц, 3-H); 4,24 (1H, д, д, 4-H); 5,76 (1H, д, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> = 4 Гц, 5-H); 7,22 и 7,42 (10H, с и с, 4- и 6-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9,08 м. д. (1H, уш. с, NH).

Метиловый эфир 5,7-дифенил-3-этоксикарбонилметил-4,7-дигидро-1,4-дигидропиридин-8-карбоновой кислоты (III, C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>S). Выход 46%. T<sub>пл</sub> 194...196 °С. ИК спектр: 1663, 1732 см<sup>-1</sup> (CO). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,08 (3H, т, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,80 (2H, кв, <sup>2</sup>J = 17 Гц, 3-CH<sub>2</sub>COO); 3,68 (3H, с, COOCH<sub>3</sub>); 3,96 (2H, кв, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4,80 (1H, д, J = 7 Гц, 7-H); 5,32 (1H, д, J = 7 Гц, 6-H); 6,12 (1H, с, 2-H); 7,1...7,4 м. д. (10H, м, 4- и 6-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краузе А. А., Одынец А. Г., Веррева А. А., Германе С. К., Кожухов А. Н., Дубур Г. Я. // Хим.-фарм. журн. — 1991. — № 7. — С. 40.
2. Hasegawa M., Nakayama A., Hosokami T., Kurebayashi Y., Ikeda T., Shimoto, Ide Sh., Honda Y., Suzuki N. // Chem. Pharm. Bull. — 1995. — Vol. 43. — P. 78.
3. Hasegawa M., Nakayama A., Yokohama Sh., Hosokami T., Kurebayashi Y., Ikeda T., Shimoto, Ide Sh., Honda Y., Suzuki N. // Chem. Pharm. Bull. — 1995. — Vol. 43. — P. 1125.
4. Краузе А., Дубур Г. // ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1134.
5. Краузе А. А., Лиепиньш Э. Э., Пелчер Ю. Э., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 124.

А. Краузе, Г. Дубурс

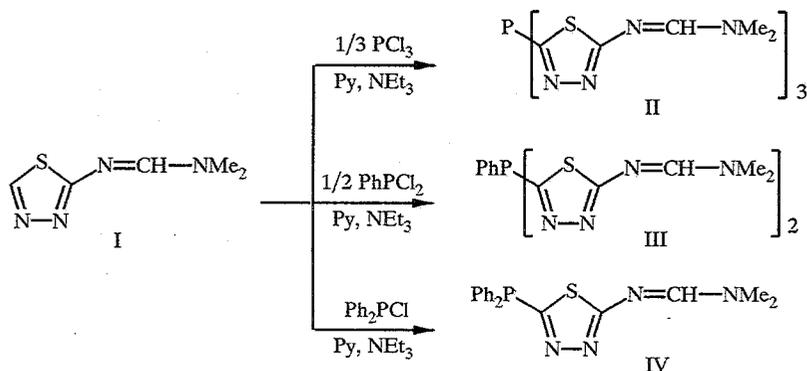
Латвийский институт органического синтеза,  
Riga LV-1006

Поступило в редакцию 15.09.97

ХГС. — 1997. — № 10. — С. 1421

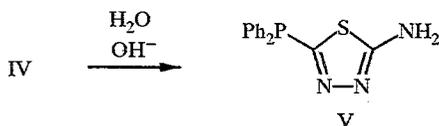
#### ТИАДИАЗОЛИЛФОСФИНЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Нами впервые получены С-(P<sup>III</sup>)фосфорилированные производные 1,3,4-тиадиазола I при взаимодействии N,N-диметил-N'-(2-тиадиазолил)формамина как с PCl<sub>3</sub>, так и с менее активными PhPCl<sub>2</sub> и Ph<sub>2</sub>PCl в основных средах. Гладко протекающая реакция получения соответствующих функционально замещенных фосфинов II—IV является первым примером электрофильного С-фосфорилирования в ряду 1,3,4-тиадиазола.



*N,N*-Диметил-*N'*-(2-тиадиазолил)формамидин — значительно более активный субстрат в реакциях электрофильного фосфорилирования, чем *N,N*-диметил-*N'*-(2-тиазолил)формамидин [1].

Защитная формамидиновая группа удаляется щелочным гидролизом, причем аминотиадиазолил-триазиолилтионная перегруппировка [2] не наблюдается.



С учетом ранее изложенного [1] можно сделать вывод, что *S*-фосфорилирование *N,N*-диалкил-*N'*-гетарилформамидинов — перспективный подход к синтезу *S*-фосфорилированных аминогетероциклов.

Трис{5-[2-(3-метил-1,3-диазабут-1-енил)тиадиазолил]}фосфин (II,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{PS}_3$ ). К раствору 0,03 моль *N,N*-диметил-*N'*-(2-тиадиазолил)формамидина I в 45 мл пиридина добавляют 0,11 моль триэтиламина, затем при охлаждении 0,01 моль  $\text{PCl}_3$ . Реакционную смесь оставляют на 1 сутки. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетонитрилом, холодной водой вымывают соли, остаток промывают эфиром, сушат. Кристаллизуют из сухого циклогексана. Выход 72%,  $T_{\text{пл}}$  191...193 °С. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (пиридин): -46,8 м. д. Спектр ПМР ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ): 8,52 (3H, +CH); 3,55; 3,46 м. д. (18H, с. с,  $\text{Me}_2\text{N}$ ).

Бис{5-[2-(3-метил-1,3-диазабут-1-енил)тиадиазолил]}фенилфосфин (III,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{PS}_2$ ). К раствору 0,02 моль *N,N*-диметил-*N'*-(2-тиадиазолил)формамидина I в 30 мл пиридина добавляют 0,05 моль триэтиламина, затем при охлаждении 0,01 моль  $\text{PhPCl}_2$ . Через 2 суток реакционную смесь упаривают досуха, обрабатывают сухим бензолом, осадок отфильтровывают. Фосфин III очищают пересадкой сухим гексаном из бензольного маточного раствора. Полученное масло затвердевает после сушки в вакууме. Выход 67%,  $T_{\text{пл}}$  45...47,5 °С. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (пиридин): -31,3 м. д. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,22 (2H, с, =CH); 7,61 [2H, м, *o*-H(PhP)]; 7,41 [3H, м, *m,p*-H(PhP)]; 3,12; 3,08 м. д. (12H, с. с,  $\text{Me}_2\text{N}$ ).

5-[2-(3-Метил-1,3-диазабут-1-енил)тиадиазолил]дифенилфосфин (IV,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{PS}$ ). К раствору 0,01 моль *N,N*-диметил-*N'*-(2-тиадиазолил)формамидина I в 15 мл пиридина добавляют 0,02 моль триэтиламина, затем при охлаждении 0,01 моль  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . Через 3 суток реакционную смесь упаривают досуха, обрабатывают сухим бензолом, фильтруют. Фильтрат

упаривают досуха и обрабатывают 20 мл пропанола-2. Кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из пропанола-2. Выход 91%,  $T_{пл}$  122...122,5 °С. Спектр ЯМР  $^{31}P$  (пиридин): -17,0 м. д. Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ): 8,20 (1H, с, =CH); 7,42 (10H, м,  $Ph_2P$ ); 3,12; 3,07 м. д (12H, с. с,  $Me_2N$ ).

5-(2-Аминогидиазолил)дифенилфосфин (V,  $C_{14}H_{12}N_3PS$ ). К 0,01 моль соединения IV добавляют 50 мл пропанола-2, 0,009 моль КОН, 0,12 моль воды и кипятят 3 ч. Реакционную смесь упаривают досуха. Получают 92% соединения V.  $T_{пл}$  203...204 °С (из пропанола-2). Спектр ЯМР  $^{31}P$  (пропанол-2): -17,62 м. д. Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ): 7,41 (10H, м,  $Ph_2P$ ); 6,14 м. д. (2H, ш. с,  $NH_2$ ).

Спектры ЯМР  $^{31}P$  зарегистрированы на приборе Varian VXR-300, рабочая частота 121,2121 МГц, спектры ПМР соединений III, IV, V — на приборе Bruker CXP-200 WB, соединения II — Bruker WP-200 SY.

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А. А., Ошовский Г. В., Меркулов А. С., Пинчук А. М. // ХГС. — 1996. — № 9. — С. 1288.
2. Sandstrom J. // *Advances in Heterocyclic Chemistry*/ Ed. A. R. Katritzky, A. J. Boulton. — Academic Press: New York; London, 1968. — P. 194.

Г. В. Ошовский, Ф. Ф. Толмачев, А. С. Меркулов,  
А. М. Пинчук

Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 252600

Поступило в редакцию 29.05.97

ХГС. — 1997. — № 10. — С. 1422