

переходе от соединения I к соединению II. Этот эффект отражается на характере спин-спинового взаимодействия протонов указанных групп. Так, в спектре протонного резонанса соединения I наблюдаются характерные триплеты групп CH_2 , которые при замене нитрильных групп на тетразолильные (соединение II) преобразуются в уширенные синглеты.

В ближайшее время будут представлены результаты рентгеноструктурного анализа соединения II.

Авторы признательны Международному научному фонду (грант S96-3332) за финансовую поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hartshorn C. M., Steel P. J. // Aust. J. Chem. — 1995. — Vol. 48. — P. 1587.
2. Downard A. J., Steel P. J., Steenwijk J. // Aust. J. Chem. — 1995. — Vol. 48. — P. 1625.
3. Колдобский Г. И., Островский В. А. // Усп. химии. — 1994. — № 63. — С. 797.
4. Островский В. А., Поплавский В. С., Колдобский Г. И., Ерусалимский Г. В. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1214.
5. Bruson H. A. // Org. React. — 1949. — Vol. 5. — P. 79.

В. Ю. Зубарев, В. А. Островский

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт,
Санкт-Петербург 198013

Поступило в редакцию 11.06.96

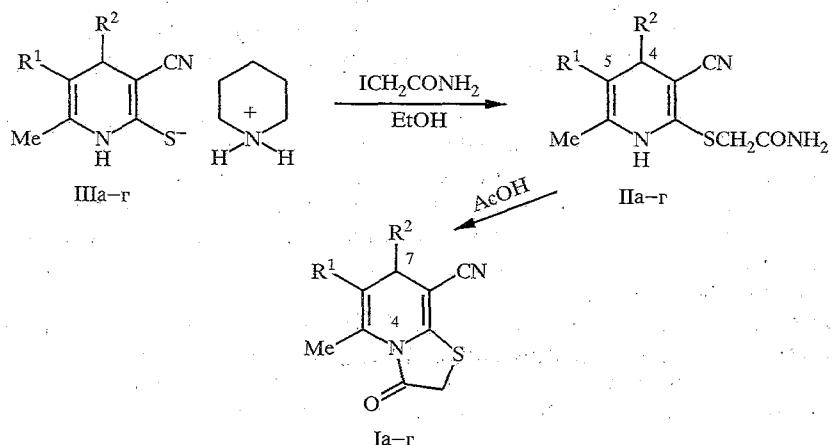
ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1133

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-ОКСО-2,3,4,7-ТЕТРАГИДРОТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИДИНОВ

Ранее показано, что 2-карбамоилметилтио-1,4-дигидропиридины в смеси соляной и уксусной кислот дегидратируются с образованием 2-цианометилтио-1,4-дигидропиридинов [1], а при окислении 4-(4-пиридинил)замещенного 3-циано-2-карбамоилметилтио-1,4-дигидропиридина нитритом натрия в уксусной кислоте наряду с целевым пиридином как побочный продукт с выходом 29% получается 7-(4-пиридинил)-2,3,4,7-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиридин (Ia) [2].

Нами установлено, что 2,3,4,7-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиридины Ia и Iб—г образуются при кипячении в уксусной кислоте без каких-либо добавок 2-карбамоилметилтио-1,4-дигидропиридинов IIa—г, полученных алкилированием соответствующих тиолатов IIIa—г йодацетатом.

Из 4- или 5-пиридинилзамещенных соединений IIa—г продукты Ia—г получаются с выходами 70...85%. В случае 4-(*n*-хлорфенил)-5-этоксикарбонилзамещенного дигидропиридина IIg реакция протекает значительно медленнее: после 8-часового кипячения в реакционной смеси присутствует в основном исходное соединение, а выход тиазолпиридина Iг составляет всего 25%. По-видимому, нуклеофильный центр пиридинильного заместителя соединений IIa—г в уксусной кислоте протонируется и образовавшийся катион как сильный акцептор способствует увеличению выхода продуктов Ia—г.



I—III a R¹ = COOMe, R² = 4-C₅H₄N; б R¹ = CONH₂, R² = 4-C₅H₄N; в R¹ = 4-C₅H₄N, R² = 3-NO₂C₆H₄; г R¹ = COOEt, R² = 4-ClC₆H₄

Описанная простая реакция является удобным способом получения тетрагидротиазино[3,2-*a*]пиридинов. Границы ее применения являются предметом дальнейшего исследования.

5-Карбамоил-2-карбамоилметилтио-6-метил-4-(4-пиридинил)-3-циано-1,4-дигидропиридин (ІІб, C₁₅H₁₅N₅O₂S). Выход 84 %. *T_{пл}* 228...230 °C. ИК спектр: 3410, 3368, 3280 пл., 3148 (NH₂); 2196 (CN); 1682, 1672, 1650 cm^{-1} (CO). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 2,12 (3H, с, 6-CH₃); 3,58 и 3,70 (2H, два д, *J* = 14,4 Гц, SCH₂); 4,67 (1H, с, 4-H); 7,0 (2H, уш. с, 5-CONH₂); 7,15 и 8,47 (4H, два д.д, 4-C₅H₄N); 7,52 и 7,82 (2H, два с, SCH₂CONH₂); 9,92 м. д. (1H, с, NH).

5-Метил-6-метоксикарбонил-3-оксо-7-(4-пиридинил)-8-циано-2,3,4,7-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиридин (Іа). Выход 70 %. *T_{пл}* 173...175 °C [2].

6-Карбамоил-5-метил-3-оксо-7-(4-пиридинил)-8-циано-2,3,4,7-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиридин (ІІб, C₁₅H₁₂N₄O₂S). Выход 74 %. *T_{пл}* 240...242 °C. ИК спектр: 3376, 3196 (NH₂); 2196 (CN); 1730, 1668 cm^{-1} (CO). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 2,34 (3H, с, 5-CH₃); 4,12 (2H, с, SCH₂CO); 4,68 (1H, с, 7-H); 7,28 и 8,46 (4H, два дд, 7-C₅H₄N); 7,32 и 7,60 м. д. (2H, с и с, CONH₂).

5-Метил-7-(3-нитрофенил)-3-оксо-6-(4-пиридинил)-8-циано-2,3,4,7-тетрагидротиазоло[3,2-*a*]пиридин (Ів, C₂₀H₁₄N₄O₃S). Выход 85 %. *T_{пл}* 215...217 °C. ИК спектр: 2201 (CN); 1744 cm^{-1} (CO). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 2,14 (3H, с, 5-CH₃); 4,16 (2H, с, SCH₂CO); 5,06 (1H, с, 7-H); 7,14 и 8,44 (4H, два д.д, 6-C₅H₄N); 7,5...8,1 м. д. (4H, м, 7-NO₂C₆H₄).

5-Метил-3-оксо-7-(4-хлорфенил)-8-циано-6-этоксикарбонил-2,3,4,7-тетрагидро[3,2-*a*]пиридин (Іг, C₁₈H₁₅N₂ClO₃S). Выход 25 %. *T_{пл}* 154...156 °C. ИК спектр: 2200 (CN); 1740, 1710, 1664 cm^{-1} (CO). Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 1,04 (3H, т, CH₂CH₃); 4,02 (2H, к, CH₂CH₃); 4,14 (2H, с, SCH₂CO); 4,74 (1H, с, 7-H); 7,28 и 7,42 м. д. (4H, два д.д, 7-ClC₆H₄).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krauze A. A., Liepiņšs Ē. Ē., Pelčer Ю. є., Duburs G. // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 124.
2. Krauze A., Duburs G. // Latv. ķīm. žurn.— 1994. — N 1. — P. 92.

А. Краузе, Г. Дубурс

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV 1006

Поступило в редакцию 01.07.96