

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  $\text{CH}_2$ , 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

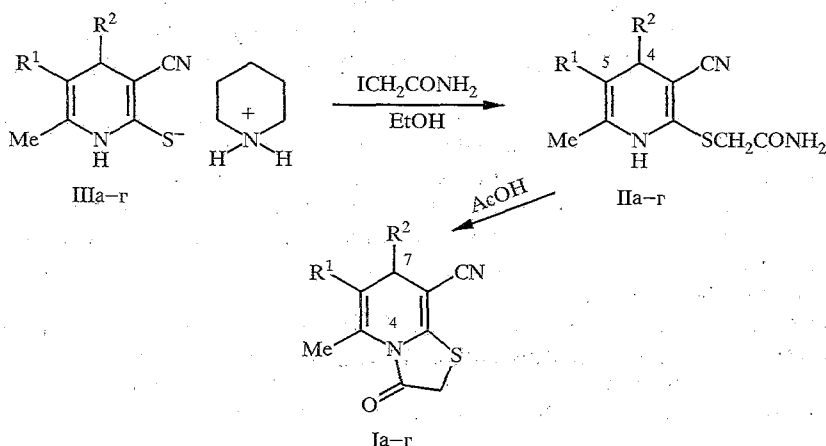
#### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ

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

Ранее показано, что 2-карбаомилметилтио-1,4-дигидропиридины в смеси соляной и уксусной кислот дегидратируются с образованием 2-цианометилтио-1,4-дигидропиридинов [1], а при окислении 4-(4-пиридил)замещенного 3-циано-2-карбаомилметилтио-1,4-дигидропиридина нитритом натрия в уксусной кислоте наряду с целевым пиридином как побочный продукт с выходом 29% получается 7-(4-пиридил)-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 Ib—г образуются при кипячении в уксусной кислоте без каких-либо добавок 2-карбаомилметилтио-1,4-дигидропиридинов IIa—г, полученных алкилированием соответствующих тиолатов IIIa—г йодацетамидом.

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



I—III а  $R^1 = \text{COOMe}$ ,  $R^2 = 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ; б  $R^1 = \text{CONH}_2$ ,  $R^2 = 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ; в  $R^1 = 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ,  $R^2 = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; г  $R^1 = \text{COOEt}$ ,  $R^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$

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

5-Карбамоил-2-карбамоилметилтио-6-метил-4-(4-пиридил)-3-циано-1,4-дигидропиридин (Iб,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ ). Выход 84%.  $T_{\text{пл}} 228\text{--}230^\circ\text{C}$ . ИК спектр: 3410, 3368, 3280 пл., 3148 ( $\text{NH}_2$ ); 2196 (CN); 1682, 1672, 1650  $\text{cm}^{-1}$  (CO). Спектр ПМР (ДМСО- $\text{D}_6$ ): 2,12 (3H, с, 6- $\text{CH}_3$ ); 3,58 и 3,70 (2H, два д,  $J = 14,4$  Гц,  $\text{SCH}_2$ ); 4,67 (1H, с, 4-Н); 7,0 (2H, уш. с, 5- $\text{CONH}_2$ ); 7,15 и 8,47 (4H, два д-д, 4- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ); 7,52 и 7,82 (2H, два с,  $\text{SCH}_2\text{CONH}_2$ ); 9,92 м. д. (1H, с, NH).

5-Метил-6-метоксикарбонил-3-оксо-7-(4-пиридил)-8-циано-2,3,4,7-тетрагидропиазиноло[3,2-а]пиридин (Iа). Выход 70%.  $T_{\text{пл}} 173\text{--}175^\circ\text{C}$  [2].

6-Карбамоил-5-метил-3-оксо-7-(4-пиридил)-8-циано-2,3,4,7-тетрагидропиазиноло[3,2-а]пиридин (Iб,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ ). Выход 74%.  $T_{\text{пл}} 240\text{--}242^\circ\text{C}$ . ИК спектр: 3376, 3196 ( $\text{NH}_2$ ); 2196 (CN); 1730, 1668  $\text{cm}^{-1}$  (CO). Спектр ПМР (ДМСО- $\text{D}_6$ ): 2,34 (3H, с, 5- $\text{CH}_3$ ); 4,12 (2H, с,  $\text{SCH}_2\text{CO}$ ); 4,68 (1H, с, 7-Н); 7,28 и 8,46 (4H, два д-д, 7- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ); 7,32 и 7,60 м. д. (2H, с и с,  $\text{CONH}_2$ ).

5-Метил-7-(3-нитрофенил)-3-оксо-6-(4-пиридил)-8-циано-2,3,4,7-тетрагидропиазиноло[3,2-а]пиридин (Iв,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ ). Выход 85%.  $T_{\text{пл}} 215\text{--}217^\circ\text{C}$ . ИК спектр: 2201 (CN); 1744  $\text{cm}^{-1}$  (CO). Спектр ПМР (ДМСО- $\text{D}_6$ ): 2,14 (3H, с, 5- $\text{CH}_3$ ); 4,16 (2H, с,  $\text{SCH}_2\text{CO}$ ); 5,06 (1H, с, 7-Н); 7,14 и 8,44 (4H, два д-д, 6- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ); 7,5...8,1 м. д. (4H, м, 7- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ).

5-Метил-3-оксо-7-(4-хлорфенил)-8-циано-6-этоксикарбонил-2,3,4,7-тетрагидро[3,2-а]пиридин (Iг,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{ClO}_3\text{S}$ ). Выход 25%.  $T_{\text{пл}} 154\text{--}156^\circ\text{C}$ . ИК спектр: 2200 (CN); 1740, 1710, 1664  $\text{cm}^{-1}$  (CO). Спектр ПМР (ДМСО- $\text{D}_6$ ): 1,04 (3H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4,02 (2H, к,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ); 4,14 (2H, с,  $\text{SCH}_2\text{CO}$ ); 4,74 (1H, с, 7-Н); 7,28 и 7,42 м. д. (4H, два д-д, 7- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краузе А. А., Лиетиньш Э. Э., Пелчер Ю. Э., Дубур Г. Я. // 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