

вторичных ионов типа V и подавления конкурирующих с 1,2-метильным сдвигом процессов с участием внешних нуклеофилов. Так, в HSO_3F , в отличие от более кислой системы $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$, из дикатиона IIIa образуется не протонированная форма соединения Ia, а дикатион VIa. Спектр ПМР VIa (40 °C): 2,22 (6H, с, 2,2- CH_3), 3,07 (3H, с, 6- CH_3), 7,43 (1H, д, д, $J = 6$ и 1,5 Гц, $=\text{CH}$), 7,68 (1H, д, $J = 6$ Гц, $=\text{CH}$), 8,83 м. д. (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 3-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елина А. С., Мусатова И. С., Сырова Г. П. // ХГС. — 1972. — № 9. — С. 1275.
2. Григорьева Л. Н., Тихонов А. Я., Амитина С. А., Володарский Л. Б., Коробейничева И. К. // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 331.
3. Ohta A., Masano S., Iwakura S., Tamura A., Watahi Ki. H., Tsutsui M., Akita Y., Watanabe T. // J. Heterocycl. Chem. — 1982. — N 3. — P. 465.

С. В. Морозов, Л. Б. Володарский, В. Г. Шубин

Новосибирский институт органической химии
СО РАН, Новосибирск 630090

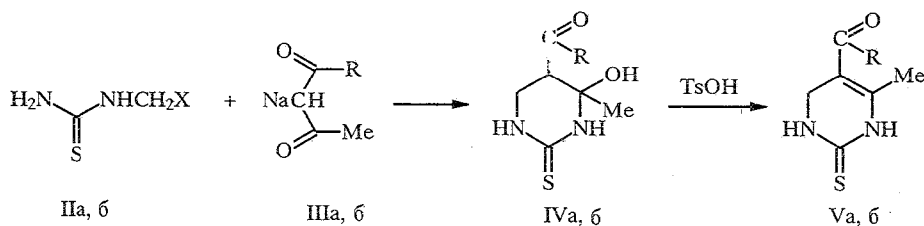
Поступило в редакцию 21.12.93

ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1697.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИРОВАННЫХ ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

Ранее [1—3] мы обнаружили, что азидная или арилсульфонильные группы, находящиеся в α -положении к атому азота гетероциклических амидов и тиоамидов, проявляют высокую нуклеофугность в реакциях этих соединений с различными нуклеофильными реагентами. В развитие этих исследований представлялось весьма целесообразным изучить взаимодействие α -азидо- или α -арилсульфонилзамещенных ациклических амидов или тиоамидов с полифункциональными C-нуклеофилами, содержащими помимо нуклеофильного центра также электрофильный центр в явном или замаскированном виде, что создает предпосылки для гетероциклизации первоначально образующихся продуктов нуклеофильного замещения. В настоящем сообщении излагаются предварительные результаты использования этого подхода в синтезе гидрированных пиримидинов путем конденсации типа $\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C} + \text{C}-\text{S}$.

В качестве исходного соединения была использована легкодоступная гидроксиметилтиомочевина I, полученная с выходом 96% при взаимодей-



II a X = N_3 , 6 X = 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$; III—V a R = OC_2H_5 , 6 R = Me

вии тиомочевины с формальдегидом. Мы показали, что соединение I легко реагирует с азидоводородной кислотой или с *n*-толуолсульфиновой кислотой в воде при 20 °С с образованием тиомочевины IIa или IIб соответственно. Азидная или *n*-толилсульфонильная группы соединений IIa,б легко замещаются при взаимодействии последних с нуклеофильными реагентами, в качестве которых использовались натриевые сноты ацетоуксусного эфира и ацетилацетона, полученные из соответствующих С—Н кислот взаимодействием с NaNH. В результате реакции соединений IIa,б с С-нуклеофилами IIIa,б (ацетонитрил, 20 °С, 2,5 ч) образуются 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионы (IVa,б), являющиеся продуктами внутримолекулярной гетероциклизации промежуточно получающихся (3-оксобутил)тиомочевин. Кипячение растворов гидрокси-пиримидинов IVa,б в этаноле (катализатор TsOH, 1 ч) приводит к их дегидратации с образованием 1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тионов (Va,б).

Таким образом, мягкие условия проведения реакций, достаточно высокие выходы, доступность всех исходных соединений и возможность широкого варьирования их структуры делают предложенный метод синтеза гидрированных пиримидин-2-тионов весьма перспективным.

(Азидометил)тиомочевина (IIa, C₂H₅N₅S). T_{пл} 96...97 °С (гексан—этилацетат, 3 : 2). ИК спектр: 3357, 3263, 3164, 3048 (NH), 2082 (N₃), 1608, 1568 см⁻¹ (тиоамид-II). Выход 71%.

(*n*-Толлилсульфонилметил)тиомочевина (IIб, C₉H₁₂N₂O₂S₂). T_{пл} 156,5...157 °С (ацетон). ИК спектр: 3392, 3291, 3180 (NH), 1608, 1548 (тиоамид-II), 1271, 1133 см⁻¹ (SO₂). Выход 94%.

4-Гидрокси-4-метил-5-этоксикарбонилгексагидропиримидин-2-тион (IVa, C₈H₁₄N₂O₃S). T_{пл} 236...237 °С (разл.; ацетон). ИК спектр: 3308, 3288пл, 3227 (OH, NH), 1738, 1727 (C=O), 1588, 1574, 1529 (тиоамид-II), 1196 см⁻¹. УФ спектр, λ_{max} (lg ε): 206 (3,97), 247 нм (4,19). Выход 79% (из IIa) и 69% (из IIб).

5-Ацетил-4-гидрокси-4-метилгексагидропиримидин-2-тион (IVб, C₇H₁₂N₂O₂S). T_{пл} 221,5...222 °С (разл.; этанол). ИК спектр: 3308, 3236 (OH, NH), 1709 (C=O), 1584, 1571, 1527 (тиоамид-II), 1220 см⁻¹. УФ спектр, λ_{max} (lg ε): 207 (4,04), 247 нм (4,24). Выход 63% (из IIa) и 48% (из IIб).

4-Метил-5-этоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тион (Va, C₈H₁₂N₂O₂S). T_{пл} 236...237 °С (разл.; метанол). ИК спектр: 3194, 3152 (NH), 1716 (C=O), 1662 (C=C), 1615, 1595, 1505 (тиоамид-II), 1205 см⁻¹. УФ спектр, λ_{max} (lg ε): 206 (4,11), ~280пл, 306 нм (4,18). Выход 86%.

5-Ацетил-4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тион (Vб, C₇H₁₀N₂O₂S). T_{пл} 230...230,5 °С (разл.; этанол). ИК спектр: 3274, 3180, 3128 (NH), 1647пл, 1613 (C=O, C=C), 1592 (тиоамид-II), 1189 см⁻¹. УФ спектр, λ_{max} (lg ε): 207 (3,99), ~290пл, 325 нм (4,19). Выход 74%.

ИК спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu IR-435 в вазелиновом масле. УФ спектры получали на приборе Векшан DU-6 для растворов в метаноле.

Данные элементного анализа на С, Н, N, S для соединений IIa,б, IV—Va,б соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуталев А. Д., Игнатова Л. А., Унковский Б. В. // ХГС. — 1990. — № 1. — С. 133.
2. Шуталев А. Д., Игнатова Л. А. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 228.
3. Шуталев А. Д. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1389.

А. Д. Шуталев, В. А. Кукса

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Москва 117571

Поступило в редакцию 29.12.93