

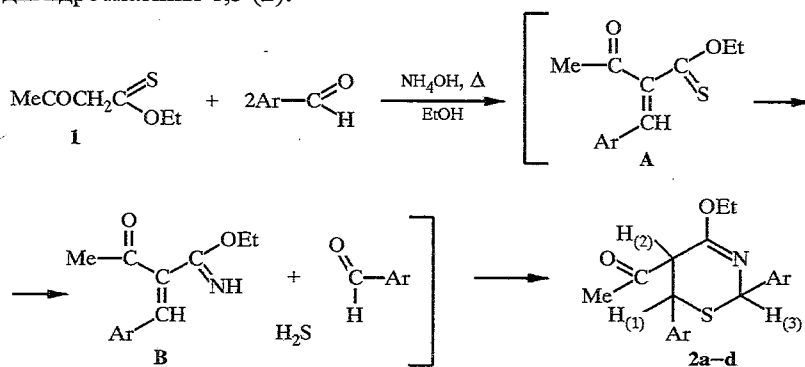
Б. Виганте, Я. Озолс, А. Мишнев, Г. Дубурс, Б. Чекавичус

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 5,6-ДИГИДРОТИАЗИНОВ-1,3  
В РЕАКЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА АЦЕТОТИОУКСУСНОЙ  
КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ГАНЧА**

Этиловый эфир ацетотиоуксусной кислоты в реакции с ароматическими альдегидами при нагревании в этаноле в присутствии водного аммиака образует производные 2Н-5,6-дигидротиазина-1,3.

**Ключевые слова:** 5,6-дигидротиазин-1,3, этиловый эфир ацетотиоуксусной кислоты, синтез Ганча.

В работе [1] показано, что этиловый эфир ацетотиоуксусной кислоты (**1**) в циклоконденсации с ароматическими альдегидами и ацетатом аммония при нагревании в уксусной кислоте образует симметрично замещенные 1,4-дигидропиридины с этокситиокарбонилзаместителями в положениях 3 и 5. Кислая среда является решающим условием реакции, ибо взаимодействие эфира **1** с ароматическими альдегидами в молярных соотношениях 2:1 при нагревании в этаноле в присутствии водного аммиака не приводит к 1,4-дигидропиридинам, а протекает по иному пути. Этиловый эфир ацетотиоуксусной кислоты **1**, содержащий реакционноспособную тиокарбонильную группу, вступает в реакцию с аминным и альдегидным компонентами с выделением сероводорода, который в дальнейших превращениях образует 2Н-5,6-дигидротиазины-1,3 (**2**):

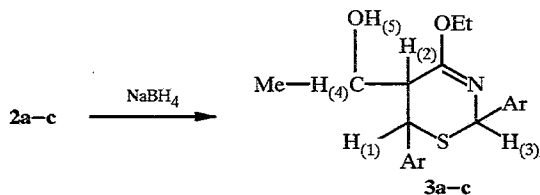


a Ar = Ph, b 4'-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, c 4'-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, d 4'-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Структура соединения **2a** доказана методом ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С. Полная однозначная интерпретация спектров достигнута с применением селективного двойного резонанса <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н. Селективно облучались все мультиплеты в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н и наблюдались изменения в спектрах <sup>13</sup>С без развязки от протонов. Этим методом измерены все имеющиеся КССВ <sup>13</sup>С—Н через одну, две и три связи в молекуле. Большая величина КССВ *J*<sub>Н-1,Н-2</sub> = 10.8 Гц соответствует *транс*-диаксиальному расположению этих

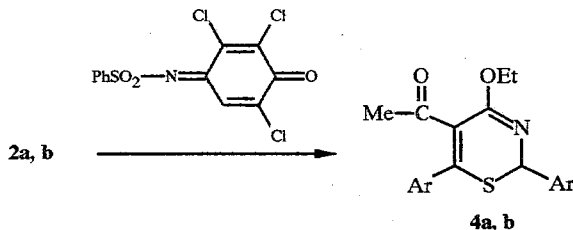
протонов, следовательно, 5-COCH<sub>3</sub> и 6-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> заместители ориентированы псевдоэкваториально. Группа 2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, очевидно, также ориентирована экваториально, так как гомоаллильное спин-спиновое взаимодействие ( $J_{H_2H_3} = 1.8$  Гц) столь большой величины не может реализоваться при аксиальной (2-Н) и экваториальной (3-Н) ориентации взаимодействующих протонов [2]. Результаты ЯМР <sup>1</sup>Н соединений **2a-d** согласуются со структурой тиазина **2** (табл. 1). Механизм образования тиазин-1,3 **2** нельзя представить однозначно. Можно предположить, что образование тиазин-1,3 **2** происходит через промежуточное арилиденпроизводное А и соответствующее иминное соединение В, что имеет аналогию с образованием дигидротиазин-1,3 в реакции аммиака, оксосоединений и β-меркаптокетон-1,3 [3, 4]. Подтверждением выдвинутого механизма реакции является и то, что О-этиловый эфир 2-бензилиденацетотиоуксусной кислоты типа А при взаимодействии с аммиаком в этаноле образует тиазин **2a**, что более подробно изложено в дальнейшем.

В ИК спектрах соединений **2a-d** наблюдаются два характерных максимума при 1640 и 1720 см<sup>-1</sup>, которые относятся к колебаниям связей N=C и C=O. В районе поглощения 3μ абсорбция отсутствует. В электронных спектрах поглощения в УФ области имеются два максимума поглощения при 205 нм и вторая полоса с максимумом в пределах 222–237 нм, что свидетельствует о наличии ароматического заместителя, а также об отсутствии каких-либо сопряженных структурных фрагментов. Восстановление **2a-c** боргидридом натрия в смеси ацетонитрила и метанола в присутствии соляной кислоты [5] привело к восстановлению карбонильной группы в положении 5 с образованием 1,3-тиазинил-5-метилкарбинолов **3**.



a Ar = Ph, b 4'-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, c 4'-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Эта реакция также подтверждает структуру тиазина **2**, ибо азометиновая связь легко восстанавливается боргидридом натрия у 4-Н-1,3-тиазин-1,3 [5], а у 2-Н-1,3-тиазин-1,3 азометиновая связь является более устойчивой. При кипячении дигидротиазин-1,3 с замещенными 1,4-бензохинонмоноиминами происходит их окисление с образованием 1,3-тиазин-1,3 **4**.



a Ar = Ph, b 4'-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  2,6-диарил-4-этокси-5-ацетил-5,6-дигидро-2Н-1,3-тиазинов 2

Соединение	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д., в дейтерохлороформе, относительно ТМС							КССВ, $J$ (Гц) $\text{H}_{(1)}-\text{H}_{(2)}$
	$\text{CH}_2\text{CH}_3$ (т, 3H)	$\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ (с, 3H)	$\text{C}-\text{H}_{(1)}$ (д, 1H)	$\text{O}-\text{CH}_2-$ (кв, 2H)	$\text{C}-\text{H}_{(2)}$ (д, 1H)	$\text{C}-\text{H}_{(3)}$ (д, 1H)	Ar	
<b>2a*</b>	1.29	2.09	4.0	4.27	4.64	6.11	7.33 (с, 10 H)	11.5
<b>2b</b>	1.16	2.0	4.02	4.09	4.58	6.09	3.59 (с, 6H) 6.84; 7.29 (2д, 8H)	11.3
<b>2c</b>	1.27	2.13	3.95	4.22	4.70	6.00	2.31 (с, 6H); 7.22 (с, 8H)	11.4
<b>2d</b>	1.27	2.09	4.0	4.26	4.55	6.10	6.75 (с, 8H)	11.5

\*Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **2a** ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 205.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 159.9 ( $\text{C}_4$ ); 140.8 ( $\text{C}_{ar}$ ); 138.1 ( $\text{C}_6$ ); 128.9; 128.3; 127.4; 126.6 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_m$ ,  $\text{C}_n$ ); 128.1 ( $\text{C}_p$ ); 127.6 ( $\text{C}_p$ ); 63.5 ( $\text{C}_2$ ); 61.5 и 13.9 ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ); 57.5 ( $\text{C}_5$ ); 47.3 ( $\text{C}_6$ ); 33.0 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

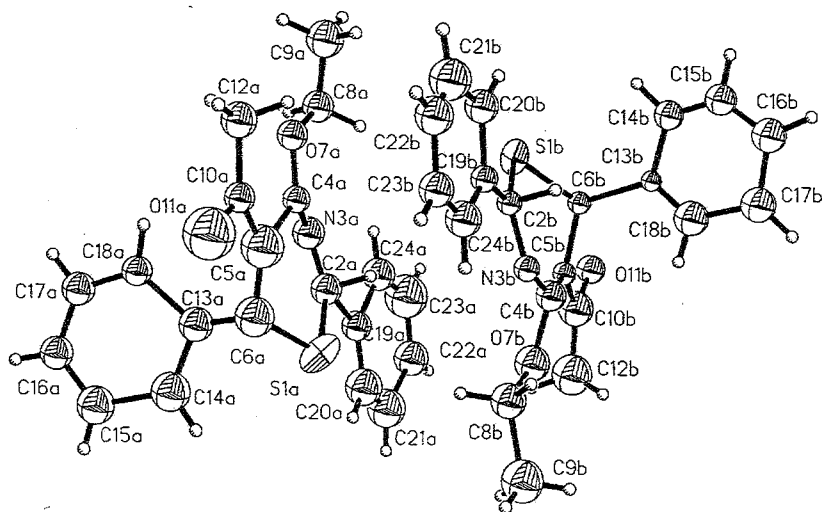
Таблица 6

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (2,6-диарил-4-этокси-5,6-дигидро-2Н-1,3-тиазинил)-5-метилкарбинолов 3a-c

Соединение	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д. ( $\text{DMSO}$ ), относительно ТМС									КССВ, $J$ , Гц		
	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (т, 3H)	$\text{CH}_3-\text{CH}_{(4)}$ (д, 3H)	$\text{C}-\text{H}_{(2)}$ (ш. д, 1H)	$\text{C}-\text{H}_{(4)}$ (м, 1H)	$-\text{O}-\text{CH}_2-$ (кв, 2H)	$\text{C}-\text{H}_{(1)}$ (д, 1H)	$\text{OH}_{(5)}$ (д, 1H)	$\text{C}-\text{H}_{(3)}$ (с, 1H)	Ar	$\text{H}_{(1)}-\text{H}_{(2)}$	$\text{H}_{(4)}-\text{H}_{(3)}$	$\text{H}_{(4)}-\text{CH}_3$
<b>3a</b>	1.29	1.27	2.8	3.93	4.16	4.67	4.89	5.89	7.31 (с, 10H)	9.0	5.0	6.4
<b>3b</b>	1.27	1.24	2.76	3.91	4.15	4.53	4.86	5.85	3.53 (с, 3H) 7.02 (м, 8H) 2.27			
<b>3c</b>	1.27	1.24	2.74	3.91	4.13	4.50	4.86	5.82	7.16 (с, 6H) 7.16 (м, 8H)	9.0	5.0	6.2

Электронные спектры поглощения в УФ области соединений **4a**, **b** имеют длинноволновый максимум при 402 нм, что свидетельствует об образовании сопряженных структурных фрагментов. ИК спектры, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **4** подтверждают их общую структуру (см. экспериментальную часть).

Для однозначного установления пространственной и молекулярной структуры соединения **4a** было проведено его рентгеноструктурное исследование. Тем самым надежно подтверждена и структура его предшественника **2a**. В асимметричной части элементарной ячейки обнаружено две независимых молекулы (*a* и *b*) соединения **4a**, связанные центром псевдосимметрии и отличающиеся конформациями гетероцикла. Молекулы *a* и *b* в кристалле показаны на рисунке. Конформация гетероцикла в молекуле *a* близка к твист-форме, тогда как в молекуле *b* – к форме полукресла. Торсионные углы гетероцикла в молекулах *a* и *b* приведены в табл. 2. Наклон фенильных колец в положениях  $\text{C}_{(12)}$  и  $\text{C}_{(16)}$  к средней плоскости гетероциклов характеризуется двугранными углами 13.5(9) и 92.3(9) в молекуле *a* и 16.5 (7) и 96.8 (8) $^\circ$  – в молекуле *b*.



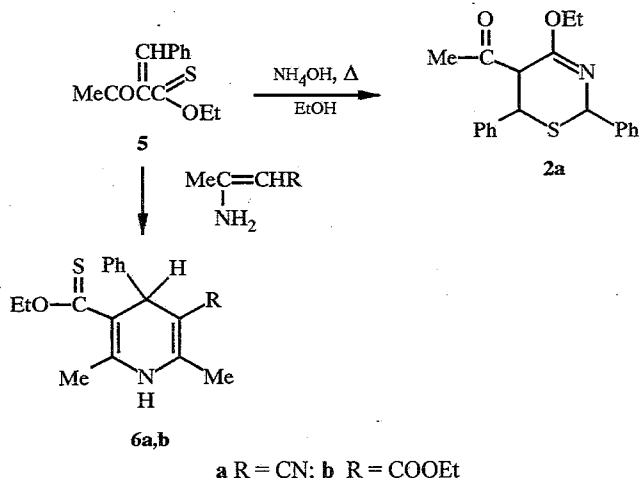
Молекулы *a* и *b* в кристалле соединения **4a**

Таблица 2

Торсионные углы ( $\omega$ ) в молекуле **4a**

Угол	$\omega$ , град.	
	форма <i>a</i>	форма <i>b</i>
S(1)–C(2)–N(3)–C(4)	18(3)	4(3)
C(2)–N(3)–C(4)–C(5)	–36(3)	3(4)
N(3)–C(4)–C(5)–C(6)	9(4)	23(3)
C(4)–C(5)–C(6)–S(1)	34(4)	–50(3)
C(5)–C(6)–S(1)–C(2)	–42(3)	51(1)
C(6)–S(1)–C(2)–N(3)	22(3)	–28(2)

В реакции *O*-этилового эфира ацетотиоуксусной кислоты с бензальдегидом при охлаждении в бензоле в присутствии пиперидина образуется смесь *E*- и *Z*-изомеров *O*-этилового эфира 2-бензилиден-ацетотиоуксусной кислоты (**5**). Методом дробной кристаллизации получают отдельно *E*- и *Z*-формы соединения **5**.



При взаимодействии бензилиденпроизводного **5** с аммиаком в растворе этанола получены тиазин **2a**, а с этиловым эфиром и нитрилом 3-аминокроновой кислоты кипячением в этаноле 2,6-диметил-4-фенил-3-этоксикарбонил-5-этокситиокарбонил- и 3-циано-1,4-дигидропиридины **6a,b**. Структура соединений **5** и **6** подтверждена совокупностью данных физико-химических методов.

Таблица 3

Координаты неводородных атомов ( $\times 10^3$ ) в молекуле **4a**

Атом	Форма <i>a</i>			Форма <i>b</i>		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1	2	3	4	5	6	7
S <sub>(1)</sub>	-42(1)	471(1)	343(1)	39(1)	873(3)	160(1)
C <sub>(2)</sub>	183(3)	551(2)	278(1)	163(2)	815(1)	227(1)
N <sub>(3)</sub>	-264(3)	648(2)	279(1)	242(2)	701(1)	222(1)
C <sub>(4)</sub>	-223(3)	733(2)	328(1)	237(3)	633(2)	166(1)
C <sub>(5)</sub>	-158(4)	663(3)	394(1)	172(2)	654(1)	110(1)
C <sub>(6)</sub>	-122(4)	534(3)	403(1)	147(2)	799(1)	98(1)
O <sub>(7)</sub>	-293(2)	845(1)	317(1)	252(2)	497(1)	180(1)
C <sub>(8)</sub>	-358(3)	886(2)	256(1)	313(3)	453(2)	245(1)
C <sub>(9)</sub>	-370(4)	1021(3)	261(1)	402(4)	313(3)	246(2)
C <sub>(10)</sub>	-144(3)	768(2)	444(1)	143(3)	558(3)	52(1)
C <sub>(11)</sub>	-92(4)	719(3)	498(1)	86(2)	623(1)	4(1)
C <sub>(12)</sub>	-190(3)	904(2)	443(1)	191(4)	426(3)	61(2)
C <sub>(13)</sub>	-264(3)	480(2)	408(1)	304(2)	884(1)	87(1)

## Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
C <sub>(14)</sub>	-267(4)	346(3)	422(1)	291(3)	1019(2)	77(1)
C <sub>(15)</sub>	-449(3)	268(3)	431(1)	397(3)	1077(2)	67(1)
C <sub>(16)</sub>	-584(3)	338(2)	433(1)	539(3)	1037(2)	66(1)
C <sub>(17)</sub>	-581(3)	468(2)	423(1)	570(4)	902(3)	74(1)
C <sub>(18)</sub>	-442(2)	541(2)	415(1)	432(3)	839(3)	88(1)
C <sub>(19)</sub>	-186(3)	460(2)	217(1)	177(2)	872(2)	284(1)
C <sub>(20)</sub>	-132(4)	342(3)	215(2)	135(3)	1004(2)	289(1)
C <sub>(21)</sub>	-152(4)	274(4)	159(2)	148(4)	1058(3)	352(2)
C <sub>(22)</sub>	-218(3)	352(3)	97(2)	201(3)	1005(3)	393(2)
C <sub>(23)</sub>	-268(5)	481(4)	101(2)	253(3)	880(2)	396(1)
C <sub>(24)</sub>	-258(3)	543(3)	161(1)	236(3)	814(3)	337(1)

Таблица 4

Характеристики синтезированных  
2,6-диарил-4-этокси-5-ацетил-5,6-дигидро-2Н-1,3-тиазинов 2а-д

Соединение	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Выход, %	М <sup>г</sup>
			С	Н	N	S		
2а	133	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>70.5</u>	<u>6.1</u>	<u>3.9</u>	<u>10.1</u>	56	339
			70.8	6.2	4.1	9.5		
2b	134	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>66.4</u>	<u>6.4</u>	<u>3.4</u>	<u>7.8</u>	51	367
			66.1	6.3	3.5	8.0		
2с	141	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>72.2</u>	<u>6.9</u>	<u>3.5</u>	<u>8.5</u>	46	399
			71.9	6.8	3.8	8.7		
2d	143	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>48.9</u>	<u>4.0</u>	<u>2.7</u>	<u>6.8</u>	27	
			48.3	3.9	2.8	6.5		

Таблица 5

Характеристики синтезированных  
(2,6-диарил-4-этокси-5,6-дигидро-2Н-1,3-тиазинил)-5-метилкарбинолов 3а-с

Соединение	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Выход, %
			С	Н	N	S	
3а	97	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>69.9</u>	<u>6.8</u>	<u>4.6</u>	<u>9.9</u>	85
			70.4	6.8	4.1	9.4	
3b	110	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>66.0</u>	<u>6.6</u>	<u>3.2</u>	<u>7.6</u>	67
			65.8	6.8	3.5	8.0	
3с	67	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>71.0</u>	<u>7.4</u>	<u>3.7</u>	<u>8.3</u>	84
			71.5	7.4	3.8	8.7	

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Perkin-Elmer 580 В в нуйоле, электронные спектры – на приборе Spectra UV-vis (в этаноле), спектры ЯМР  $^1\text{H}$  – на спектрометре Bruker WH-90/DS, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на приборе AEI MS-50. Кристаллы соединения **4a** состава  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ , выращенные из смеси метанол-хлороформ, 1:1, моноклинные и имеют следующие кристаллографические параметры:  $a = 8.170(2)$ ,  $b = 10.230(2)$ ,  $c = 21.600(4)\text{Å}$ ,  $\beta = 100.23(3)$ ,  $V = 1776.6(6)\text{Å}^3$ ,  $M = 337.42$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.262\text{ г.см}^{-3}$ ,  $Z = 4$ , простр. группа  $P2_1$ . Интенсивности 3039 отражений измерены на автоматическом дифрактомере Syntex P2<sub>1</sub> ( $\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 23.5^\circ$ ). В расчетах использовано 1546 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$ . Структура расфигурована прямым методом по программе SHELXS-86 [6, 7] и уточнена полноматричным МНК (SHELXL-93) [8] анизотропно для атомов серы и изотропно для остальных атомов до окончательного значения 0.092. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 3.

**2,6-Диарил-5-ацетил-5,6-дигидро-4-этокси-2Н-1,3-гиазины (2a-d).** Смесь 2.92 г (0.02 моль) О-этилового эфира ацетотиоуксусной кислоты **1**, 0.01 моль ароматического альдегида и 4 мл водного аммиака кипятят в 20 мл этанола 30 мин. Выделяется сероводород. После охлаждения смесь разбавляют водой. Выпавшее масло кристаллизуют из метанола. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 4.

**(2,6-Диарил-4-этокси-5,6-дигидро-2Н-1,3-гиазинил)-5-метилкарбинолы (3a-c).** К раствору 0.003 моль 5-ацетил-1,3-гиазина (**2a-c**) в 10 мл ацетонитрила, 2 мл метанола и 1 мл конц. соляной кислоты добавляют по частям 0.45 г (0.012 моль) боргидрида натрия. Оставляют при комнатной температуре на 24 ч, фильтруют, растворители отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают горячей водой. Карбинолы **3a-c** отделяют и кристаллизуют из метанола (табл. 5, 6, см. с. 980).

**2,6-Диарил-5-ацетил-4-этокси-2Н-1,3-гиазины (4a, b).** К раствору 0.003 моль 2Н-5,6-дигидро-1,3-гиазина (**2a,b**) в 70 мл горячего бензола добавляют 1.06 г (0.003 моль) N-фенилсульфонил-2,3,6-трихлор-1,4-бензохинонмоноимина и кипятят 8 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в ацетоне и разделяют на препаративных стеклянных пластинках размером 220–280 мм на незакрепленном слое силикагеля L 40/100 в системе хлороформ-гексан-ацетон, 9 : 7 : 1. С пластинок собирают ярко-оранжевую полосу, извлекают ацетоном и упаривают в вакууме досуха. Остаток кристаллизуют из метанола. Получают 0.81 г (80%) 2-Н-1,3-гиазина **4a** с т. пл.  $144^\circ\text{C}$ .

УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 205, 276, 325 (пл.), 402. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1600, 1620, 1660. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.40 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.51 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4.56 (кв, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.73 (с, 1H, 2-CH); 7.1–8.0 (м, 10H, ароматические протоны). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  + циклогексан),  $\delta$ , м. д.: 196.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 163.1 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 143.3 ( $\text{C}_{(6)}$ ); 137.8 ( $\text{C}_{(6)}$ ); 133.6 ( $\text{C}_{(7)}$ ); 129.5; 129.3; 128.2; 127.3 ( $\text{C}_{(5)}$ ); 97.6 ( $\text{C}_{(5)}$ ); 63.7 ( $\text{CH}_2$ ); 41.5 ( $\text{C}_{(2)}$ ); 32.7 ( $\text{COCH}_3$ ); 15.7 ( $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 337 ( $\text{M}^+$ ). Найдено %: С 70.9; Н 5.8; N 4.5; S 9.2.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 71.3; Н 5.7; N 4.2; S 9.5.

Аналогично получают 2Н-1,3-гиазин **4b** с выходом 75%, т. пл.  $132\text{--}134^\circ\text{C}$  (из метанола). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 208, 238, 333 (пл.), 402. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1600, 1620, 1650. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.49 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.62 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3.78 (с, 6H,  $2\text{OCH}_3$ ); 4.61 (кв, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 5.75 (с, 1H, 2-CH); 7.2–7.9 (м, 8H, ароматические протоны). Найдено, %: С 66.0; Н 6.6; N 3.3; S 7.6.  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 65.8; Н 6.8; N 3.5; S 8.0.

**(Z, E)-О-Этиловый эфир 2-бензилиденацетотиоуксусной кислоты (5).** К раствору 2.92 г (0.02 моль) свежеперегнанного О-этилового эфира ацетотиоуксусной кислоты в 10 мл сухого бензола добавляют 2.12 г (0.02 моль) бензальдегида и 3 капли пиперидина. Реакционную смесь оставляют при  $0^\circ\text{C}$  на 48 ч, сушат безводным сульфатом натрия, растворитель удаляют в вакууме. Оранжевое масло перегоняют и собирают фракцию при  $155\text{--}160^\circ\text{C}/10\text{ мм рт. ст.}$  Получают 3.46 г (74%) оранжевого масла, которое состоит из Z- и E- форм **5** в соотношении 1 : 1 (HPLC). Фракционной кристаллизацией из этанола при  $-5\text{--}-10^\circ\text{C}$  получена 1.6 г (34%) Z-форма, т. пл.  $62\text{--}68^\circ\text{C}$ , светло-желтые кристаллы. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 202, 232, 253, 297. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.42 (т, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.42 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4.69 (кв, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.36 (с, 5H, ароматические протоны); 7.42 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 234 ( $\text{M}^+$ ). Найдено, %: С 66.8; Н 6.2; S 13.2.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 66.6; Н 6.0; S 13.7. После продолжительного охлаждения этанольного фильтрата отделяют темно-желтые кристаллы (E-форма), выход 1.2 г (26%), т. пл.  $58\text{--}60^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 66.5; Н 6.1; S 13.2.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 66.6; Н 6.0; S 13.7. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 202, 236, 326. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.44 (т, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.33 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4.60 (кв, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7.33 (с, 5H, ароматические протоны), 7.69 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 234 ( $\text{M}^+$ ).

**5-Ацетил-2,6-дифенил-4-этокси-2Н-5,6-дигидро-1,3-тиазин (2а).** К раствору 0.23 г (0.001 моль) (*Z, E*)-*O*-этилового эфира 2-бензилиденацетотиоуксусной кислоты **5** в 3 мл этанола добавляют 0.34 мл 25% гидроксида аммония и кипятят 5 мин. Происходит осветление раствора и выделение сероводорода (доказано бумажкой с ацетатом свинца). После охлаждения отделяют белые кристаллы. Получают 0.13 г (76%) тиазина **2а**, свойства и физико-химические характеристики которого отвечают ранее описанным.

**2,6-Диметил-4-фенил-3-циано-5-этокситиокарбонил-1,4-дигидропиридин (6а).** Кипятят 10 ч 2.34 г (0.01 моль) *O*-этилового эфира 2-бензилиденацетотиоуксусной кислоты **5** и 1.0 г (0.012 моль) нитрила 3-аминокротоновой кислоты в 50 мл пропанола-2 с добавкой 5 мл уксусной кислоты. Растворители удаляют в вакууме, остаток кристаллизуют из метанола. Получают 1.4 г (47%) 1,4-дигидропиридина **6а** с т. пл. 218–220 °С. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 207, 280, 405. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1625, 1650, 2230, 3320. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.24 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.18 (с, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.30 (с, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 3.99 (кв, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 5.44 (с, 1H, 4-CH); 7.15 (с, 5H, ароматические протоны); 9.25 (с, 1H, N-H). Найдено, %: C 68.1; H 6.2; N 9.1; S 10.9.  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: C 68.4; H 6.1; N 9.4; S 10.8.

**2,6-Диметил-4-фенил-3-этокситиокарбонил-5-этокситиокарбонил-1,4-дигидропиридин (6б).** Кипятят 5 ч 2.34 г (0.01 моль) *O*-этилового эфира 2-бензилиденацетотиоуксусной кислоты **5** и 1.3 г (0.01 моль) этилового эфира  $\beta$ -аминокротоновой кислоты в 50 мл этанола с добавкой 5 мл уксусной кислоты. Растворители удаляют в вакууме, остаток обрабатывают эфиром. Получают желтые кристаллы с т. пл. 120 °С (из этанола). Выход 2.1 г (60.8%). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 207, 280, 405. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1615, 1640, 1690, 3400. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.13 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.27 (с, 3H, C(S) $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.20 (с, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.31 (с, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 3.96 (кв, 2H,  $-\text{CH}_2$ ); 4.36 (кв, 2H, C(S) $\text{OCH}_2$ ); 5.47 (с, 1H, 4-CH); 7.11 (с, 5H, ароматические протоны); 9.04 (с, 1H, N-H). Масс-спектр,  $m/z$ : 345 ( $\text{M}^+$ ). Найдено, %: C 66.3; H 6.7; N 3.9; S 9.4.  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 66.1; H 6.7; N 4.1; S 9.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. А. Виганте, Я. Я. Озол, Г. Я. Дубурс, Е. М. Белаш, Ю. И. Бейлис, *XTC*, № 2, 210 (1984).
2. M. Barfield, B. Chakrabarti, *Chem. Rev.*, **69**, 757 (1969).
3. M. Thiel, F. Asinger, G. Trümpler, *Ann.*, **619**, 137 (1958).
4. F. Asinger, M. Thiel, W. Höringkle, *Ann.*, **610**, 1 (1948).
5. J. C. Getson, J. M. Greene, A. I. Meyers, *J. Heterocycl. Chem.*, **1**, 300 (1964).
6. G. M. Sheldrick, *Acta crystallogr.*, **A46**, 467 (1990).
7. G. M. Sheldrick, *SHELXS-86. Programm for the Solution of Crystal Structures*, 1985, University of Göttingen, Germany.
8. G. M. Sheldrick, *SHELXL-93. Programm for the Refinement of Crystal Structures*, 1993, University of Göttingen, Germany.

Латвийский институт органического синтеза,  
Рига LV-1006, Латвия  
e-mail: arcady@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 28.03.2000