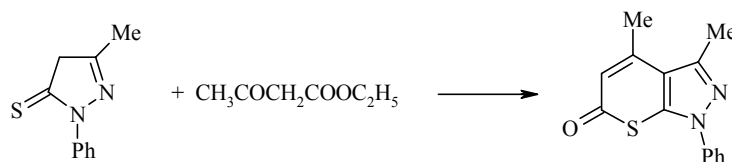


Мы осуществили конденсацию 3-метил-1-фенилпиразол-5-тиона с ацетоуксусным эфиром (170 °С, 2 ч) и получили 3,4-диметил-1-(фенил)тиопирано[2,3-с]пиразол-6-он с выходом 50%.



**3,4-Диметил-1-(фенил)тиопирано[2,3-с]пиразол-6-он.** Смесь 3.8 г (0.02 моль) 3-метил-1-фенилпиразол-5-тиона и 2.9 г (0.02 моль) ацетоуксусного эфира нагревают на металлической бане с отгонкой воды и спирта в течение 2 ч при температуре бани 170 °С. После охлаждения затвердевшую смесь кипятят со смесью 2 мл бензола и 12 мл гексана в течение 1 ч. После охлаждения отфильтровывают кристаллы тиопиранопиразола. Получают 2.6 г (50%) 3,4-диметил-1-(фенил)тиопирано[2,3-с]пиразол-6-она с т. пл. 141–143 °С.  $R_f$  0.81 (бензол–ацетон, 1:1), Silufol, проявление иодом. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 224 (4.67), 246 (4.31), 281 (4.01), 290 (3.99), 341 (3.45). ИК спектр (КВг),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.60 (с, 3- $\text{CH}_3$ ); 2.54 (с, 4- $\text{CH}_3$ ); 6.16 (с, 5- $\text{H}$ ); 7.48–7.65 (м,  $\text{H}_{\text{фенил}}$  ядра). Найдено, %: С 65.7; Н 4.7; N 11.0.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}$ . Вычислено, %: С 65.6; Н 4.7; N 10.9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Khan, А. Cosenza. *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 1077 (1982).

**Н. Л. Нам, И. И. Грандберг**

Московская сельскохозяйственная  
академия им. К. А. Тимирязева,  
Москва 127550, Россия  
e-mail: intelbioscan@mtu-net.ru

Поступило в редакцию 17.03.2003

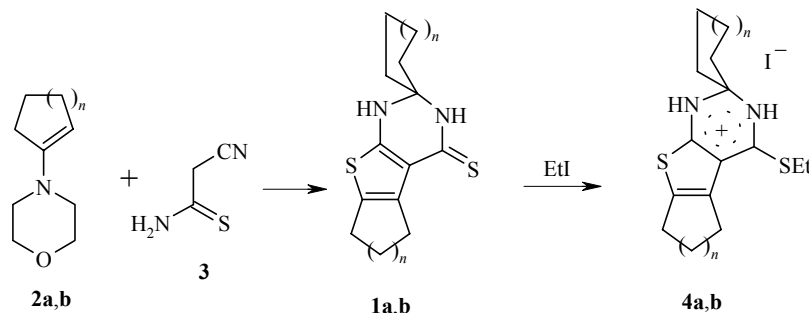
ХГС. – 2003. – № 8. – С. 1270

#### ПРОСТОЙ СИНТЕЗ 1,2-ДИГИДРО-5,6-ТРИ(ТЕТРА)- МЕТИЛЕНСПИРО(ЦИКЛОПЕНТАН(ЦИКЛОГЕКСАН)-2-ТИЕНО- [2,3-*d*]ПИРИМИДИН-4(3Н)-ТИОНОВ)

**Ключевые слова:** 1,2-дигидро-5,6-три(тетра)метиленспиро(циклопентан(циклогексан)-2-тиено-[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-тионы), цианотиоацетамид, N-(1-циклоалкенил)морфолины, алкилирование, конденсация.

Новая спирозамещенная гетероциклическая система – 1,2-дигидро-5,6-тетраметиленспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-тион) (**1**) – впервые получена конденсацией циклогексанона с цианотиоацетамидом и серой [1]. Недавно мы обнаружили образование этого соединения при димеризации циклогексилиденцианотиоацетамида [2]. В настоящей работе показан третий удобный путь к потенциально биологически активным спирозамещенным азотсодержащим гетероциклам **1** [3], состоящий в «one-pot» синтезе их из N-(1-циклоалкенил)морфолинов **2** и

цианотиоацетамида **3** в этаноле при 20 °С. При алкилировании соединения **1b** этилиодидом в ДМФА получен тиоэфир **4**. Строение тиона **1b**, механизм образования которого исследуется, доказано методом РСА (подробный материал будет опубликован позднее).



1, 2, 4 a n = 1; b n = 2

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты на приборе Bruker DRX 500 (500 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>.

**1,2-Дигидро-5,6-триметиленспиро(циклопентан-2-тиено[2,3-d]пиримидин-4(3H)-тион) (1a)**. Выход 66%, т. пл. 227–229 °С (из спирта). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 8.90 (1H, уш. с, NH); 7.90 (1H, уш. с, NH); 2.93 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.32 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.14–1.85 (10H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>). Найдено, %: С 58.84; Н 5.91; N 10.45. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 59.05; Н 6.10; N 10.60.

**1,2-Дигидро-5,6-тетраметиленспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-d]пиримидин-4(3H)-тион) (1b)**. Выход 72%, т. пл. 255–256 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 8.62 (1H, уш. с, NH); 7.84 (1H, уш. с, NH); 2.95 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.91 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.13–1.82 (14H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 292 (84) [M]<sup>+</sup>, 293 (18) [M+1]<sup>+</sup>, 294 (9) [M+2]<sup>+</sup>, 259 (36), 249 (100), 236 (41), 167 (19), 81 (45), 53 (38), 41 (62). Найдено, %: С 61.48; Н 6.72; N 9.67. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 61.60; Н 6.81; N 9.58.

**Иодид 1,2-дигидро-5,6-тетраметилен-4-этилтиоспиро(циклогексан-2-тиено-[2,3-d]-пиримидиния) (4)**. Выход 82%, т. пл. 129–131 °С (из спирта). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 9.72 (1H, уш. с, NH); 8.88 (1H, уш. с, NH); 3.40 (2H, к, J = 7.30, SCH<sub>2</sub>); 2.68 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.54 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.11 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.92 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.53–1.88 (10H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 1.38 (3H, т, J = 5.60, CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 320 (46) [M]<sup>+</sup>, 291 (22), 277 (100), 264 (11), 128 (6). Найдено, %: С 45.30; Н 5.71; N 6.14. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>IN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 45.43; Н 5.83; N 6.23.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Gewald, R. Schindler, *J. Pract. Chem.*, **332**, 223 (1990).
2. А. Д. Дяченко, С. М. Десенко, В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов, в кн. *Тез. докл. Первой Всероссийской конф. по химии гетероциклов памяти А. Н. Коста*, Суздаль, 2000, 172.
3. В. В. Кузнецов, *Хим.-фарм. журн.*, № 7, 61 (1991).

В. Д. Дяченко

Луганский государственный педагогический университет им. Тараса Шевченко,  
Луганск 91011, Украина  
e-mail: dvd\_lug@online.lg.ua

Поступило в редакцию 13.02.2003

ХГС. – 2003. – № 8. – С. 1271