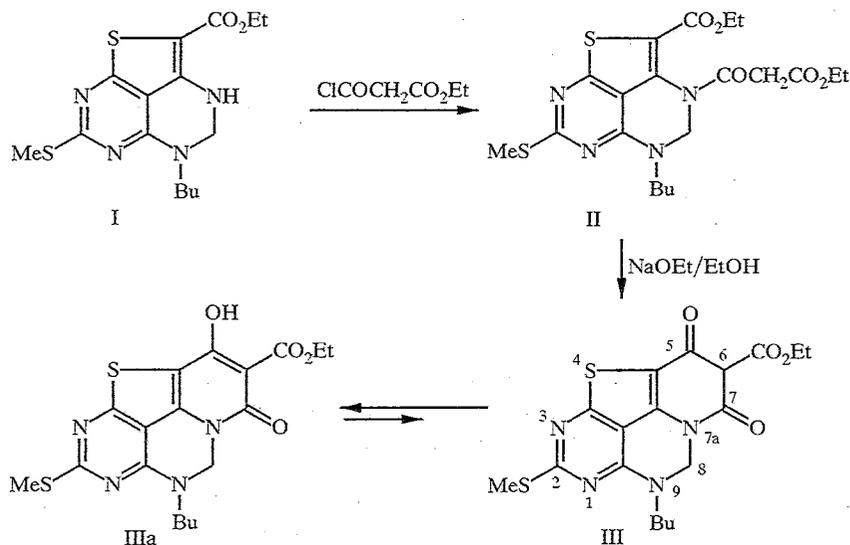


НОВАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА
4-ТИА-1,3,7a,9-ТЕТРААЗА-
ЦИКЛОПЕНТА[def]ФЕНАНТРЕН

Работы, направленные на создание методов и путей синтеза конденсированных гетероциклов пиримидина, представляющих интерес в плане поиска биологически активных веществ [1—4], привели к синтезу первого представителя новой гетероциклической системы — этилового эфира 9-бутил-2-метилтио-5,7-диоксо-6,7,8,9-тетрагидро-5Н-4-тиа-1,3,7a,9-тетраазациклопента[def]фенантрен-6-карбоновой кислоты (III).



Синтез целевого соединения III осуществлен ацилированием полученно нами ранее этилового эфира 5-бутил-7-метилтио-3,4-дигидро-5Н-1-тиа-3,5,6,8-тетраазааценафтилен-2-карбоновой кислоты (I) [4] хлорангидридом этоксикарбонилуксусной кислоты в кипящем бензоле с последующей реакцией циклоконденсации по Дикману полученного ацилпроизводного II.

Методом ЯМР ^1H спектроскопии установлено, что соединение III в растворе хлороформа превращается в енольную форму IIIa, стабилизированную, по-видимому, внутримолекулярной водородной связью между протоном енольной группы OH и кислородом карбонильной группы сложноэфирного остатка. Сигнал протона у C₍₆₎ в спектре ЯМР ^1H соединения III наблюдается при 7,79 м. д. Интенсивность этого сигнала уменьшается во времени и появляется сигнал группы OH при 14,26 м. д. В ИК спектре наблюдается широкая полоса поглощения группы OH при 3424 см⁻¹.

Этиловый эфир 5-бутил-7-метилтио-3-(этоксикарбонил)-3,4-дигидро-5Н-1-тиа-3,5,6,8-тетраазааценафтилен-2-карбоновой кислоты (II). Смесь соединения I [4] (0,5 г, 1,4 ммоль), безводного бензола (20 мл) и хлорангидрида этоксикарбонилуксусной кислоты (0,36 мл, 0,42 г, 2,8 ммоль) кипятят 2 ч. Растворитель упаривают досуха, остаток перекристаллизовывают и получают 0,31 г (47%) соединения II. $T_{\text{пл}}$ 129...130 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 0,95 (3H, т, CH₃); 1,37 (7H, м, CH₃, CH₂CH₂); 2,57 (3H, с, SCH₃); 3,73 (4H, м, NCH₂, OCH₂); 3,92 (2H, к, OCH₂); 4,35 (2H, к, OCH₂); 5,2 м. д. (2H, с, CH₂). ИК спектр: 1744, 1705, 1688 см⁻¹ (CO). Найдено, %: С 51,40; Н 5,48; N 11,78. C₂₀H₂₆N₄O₅S₂. Вычислено, %: С 51,49; Н 5,62; N 12,01.

Этиловый эфир 9-бутил-2-метилтио-5,7-диоксо-6,7,8,9-тетрагидро-5Н-4-тиа-1,3,7a,9-тетраазациклопента[def]фенантрен-6-карбоновой кислоты (III). В суспензию соединения II (0,1 г, 0,2 ммоль) в этаноле (3 мл) при 5...10 °С добавляют по каплям раствор этоксида натрия в этаноле, приготовленного из натрия (0,005 г, 0,2 ммоль) и безводного этанола (5 мл). Реакционную смесь

перемешивают 2 ч при 10 °С, подкисляют разбавленной соляной кислотой до pH 2,0, осадок отфильтровывают и получают 0,06г. (55%) соединения III. $T_{пл}$ 185...187 °С (из этанола). Спектр ЯМР 1H (CDCl₃): 0,87 (3H, т, CH₃); 1,36 (7H, м, CH₃, CH₂CH₂); 2,49 (3H, с, SCH₃); 3,62 (2H, т, NCH₂); 4,36 (2H, к, OCH₂); 5,38 (2H, с, CH₂); 7,79 (1H, с, CH); 14,26 м. д. (1H, с, OH). ИК спектр: 3424 (OH), 1675, 1612 см⁻¹ (CO). Найдено, %: C 51,25; H 5,33; N 12,94. C₁₈H₂₂N₄O₄S₂. Вычислено, %: C 51,17; H 5,25; N 13,26.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тумкявичюс С. // ХГС. — 1995. — № 7. — С. 986.
2. Tumkevicius S. // Lieb. Ann. Chem. — 1995. — N 9. — P. 1703.
3. Tumkevicius S., Pupeikyte R. // J. Chem. Res. (S). — 1995. — N 7. — P. 286.
4. Тумкявичюс С. // ХГС. — 1996. — № 1. — С. 103.

С. Тумкявичюс, Р. Бернотайте

Вильнюсский университет,
Вильнюс 2006, Литва
e-mail: sigitas.tumkevicius@chf.vu.lt

Поступило в редакцию 12.10.98

ХГС. — 1998. — №12. — С. 1699.

2-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ГИДРАЗОНО-2- ТИОКАРБАМОИЛАЦЕТАМИДЫ В СИНТЕЗЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Мы впервые показали, что направление реакции 2-(4-метоксифенил)гидразонно-2-тиокарбамоилацетамида Ia и его N-метильного производного Ib с хлорацетоном Va и гидразоноилхлоридом Vб и, следовательно, строение конечных продуктов целиком определяется заместителем R¹ в тиаомидном фрагменте исходного гидразона I, а также природой используемых галогенкетонных Va, Vб. Гидразон Ia, содержащий незамещенную тиаомидную группу, при нагревании в ДМФА в присутствии триэтиламина с соединениями Va и Vб дает тиазолы IIа,б. N-Метилтиоацетамид Ib в этих условиях образует тиадiazепин III и тиадiazол IV соответственно.

2-(4-Метоксифенил)гидразонно-2-(4-метилтиазол-2-ил)ацетонитрил (IIа). Растворяют 0,1 г (0,09 ммоль) 2-(4-метоксифенил)гидразонно-2-тиоцианоацетамида Ia в 10 мл ДМФА, добавляют 0,1 мл (0,09 ммоль) триэтиламина и по каплям 0,07 мл (0,09 ммоль) хлорацетона. Полученную смесь нагревают до 40 °С и выдерживают при перемешивании 1 ч, охлаждают льдом, осадок фильтруют, промывают водой. Выход 91%. $T_{пл}$ 139 °С. Масс-спектр, m/z : 272 [M⁺]. Спектр ПМР (DMCO-D₆): 13,96 (1H, с, NH); 11,70 (1H, с, NH); 7,56 (1H, с, CH); 7,23 (1H, с, CH); 7,36 и 6,96 (4H, АВсистема, $J = 9,1$ Гц, CH_{аром}); 7,51 и 6,99 (4H, АВсистема, $J = 9,3$ Гц, CH_{аром}); 3,77 (3H, с, OCH₃); 3,75 (3H, с, OCH₃); 2,54 (3H, с, CH₃); 2,49 м. д. (3H, с, CH₃).

2-(4-Метоксифенилгидразонно)-2-[5-(4-толилазо)-4-метил-тиазол-2-ил]ацетонитрил (IIб). Получают по описанной выше методике для IIа. Выход 93%. $T_{пл}$ 235...237 °С. Масс-спектр, m/z : 390 [M⁺]. Спектр ПМР (DMCO-D₆): 12,09 (1H, с, NH); 7,73 и 7,35 (4H, АВсистема, $J = 7,9$ Гц, CH_{аром}); 7,45 и 6,99 (4H, АВсистема, $J = 9,2$ Гц, CH_{аром}); 3,77 (3H, с, OCH₃); 2,75 (3H, с, CH₃); 2,39 м. д. (3H, с, CH₃).

6-Гидрокси-2(7H)-метилимино-6-метил-5-(4-метоксифенил)-5,6-дигидро-1,4,5-тиадiazепин-3-карбонитрил (III). Получают по описанной выше методике для IIа. Выход 93%. $T_{пл}$ 147...149 °С. Масс-спектр, m/z : 304 [M⁺]. Спектр ПМР (DMCO-D₆): 7,48 и 6,99 (4H, АВсистема, $J = 9,1$ Гц, CH_{аром}); 7,08 (1H, с, OH); 3,79 (3H, с, OCH₃); 3,28 и 3,20 (2H, АВсистема, $J = 11,5$ Гц, CH₂); 3,34 (1H, с, NCH₃); 1,56 м. д. (1H, с, CCH₃).

2-[2-Ацетил-4-(4-толил)-1,3,4-тиадiazол-2-илиден]-2-(4-метоксифенилазо)ацетонитрил (IV). Получают по описанной выше методике для IIа. Выход 90%. $T_{пл}$ 204...205 °С. Масс-спектр, m/z : 391 [M⁺]. Спектр ПМР (DMCO-D₆): 7,63 и 7,43 (4H, АВсистема, $J = 8,1$ Гц, CH_{аром}); 7,62 и