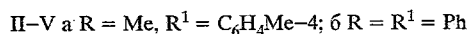
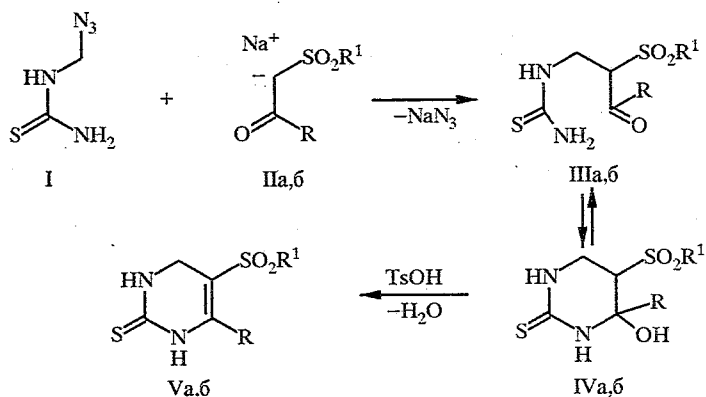


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ 5-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

Ранее [1, 2] мы разработали новый общий подход к синтезу 5-ацилзамещенных 1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тионов/онов, представляющих значительный интерес как потенциальные антагонисты ионов кальция [3]. Синтез основан на взаимодействии легкодоступных α -азидо- или α -тозилзамещенных тиомочевин/мочевин с натриевыми енолятами 1,3-дикарбонильных соединений с последующей дегидратацией образующихся 5-ацил-4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов/онов. Предложенный подход имеет значительные преимущества перед конденсацией Бигинелли [4], обычно используемой для синтеза соединений этого типа. Он является более общим и дает возможность синтезировать целевые продукты, которые невозможно получить по реакции Бигинелли. В настоящем сообщении описано использование предложенного нами подхода к синтезу ранее не известных 5-арилсульфонил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тионов.

Нами показано, что N-(азидометил)тиомочевина (I) легко реагирует с натриевым енолятом тозилацетона IIa, генерированным при обработке соответствующей СН-кислоты гидридом натрия, в ацетонитриле (20 °С, 6 ч), в результате чего с выходом 92% образуется 4-гидрокси-4-метил-5-тозилгексагидропиримидин-2-тион (IVa), являющийся продуктом самопроизвольной гетероциклизации первоначально получающейся N-(3-оксо-2-тозил-1-бутил)тиомочевины (IIIa).



В описанных выше условиях при взаимодействии азидометилтиомочевин I с натриевым енолятом фенилсульфонилацетофенона IIб в качестве конечного продукта с выходом 98% образуется только N-(3-оксо-3-фенил-2-фенилсульфонил-1-пропил)тиомочевина (IIIб). Действительно, в ИК спектре полученного вещества наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы при 1669 см⁻¹. Ациклическая структура полученного соединения сохраняется и в растворах, что

подтверждает наличие в его спектре ПМР сигналов протонов исключительно формы IIIб. Отсутствие гетероциклизации соединения IIIб в 4-гидрокси-4-фенил-5-фенилсульфонилгексагидропиримидин-2-тион (IVб) можно объяснить пониженной электрофильностью карбонильной группы в соединении IIIб, а также стерическими препятствиями со стороны тозилльной группы.

При кипячении раствора соединения IVа в этаноле или в ацетонитриле в присутствии 0,1 эквивалента TsOH в течение 1 ч с выходом 86% образуется 6-метил-5-тозил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Va). В аналогичных условиях (3-оксопропил)тиомочевина IIIб не превращается в 6-фенил-5-фенилсульфонил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Vб). Однако при использовании более 0,5 эквивалента TsOH (этанол или ацетонитрил, кипячение) соединение IIIб превращается с выходом 80% в тетрагидропиримидин Vб, что протекает, очевидно, через стадию образования циклической изомерной формы IVб.

6-Метил-5-тозил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Va). $T_{пл}$ 229 °C (разл.; этанол). ИК спектр: 3187, 3137 (N—H), 1667 (C=C), 1604 (тиоамид-II), 1298, 1143 (SO₂), 812 (C—H_{аром}), 1219 см⁻¹. Спектр ПМР: 10,21 (1H, уш. с, N(1)—H); 9,10 (1H, уш. с, N(3)—H); 7,74 (2H, д, $J = 8,3$ Гц, H_{аром}); 7,43 (2H, д, H_{аром}); 3,87 (2H, с, 4-H); 2,40 (3H, с, CH₃ в Ts); 2,17 м. д. (3H, с, 6-CH₃). Найдено, %: C 51,15; H 4,95; N 9,78. C₁₂H₁₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: C 51,04; H 5,00; N 9,92.

6-Фенил-5-фенилсульфонил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (Vб). $T_{пл}$ 238...238,5 °C (разл.; этанол). ИК спектр: 3389, 3162 (N—H), 1663 (C=C), 1568, 1548 (тиоамид-II), 1294, 1137 (SO₂), 726 (C—H_{аром}), 1208 см⁻¹. Спектр ПМР: 10,46 (1H, уш. с, N(1)—H); 9,23 (1H, уш. с, N(3)—H); 7,12...7,68 (10H, м, 6-Ph и 5-SO₂Ph); 4,13 м. д. (2H, д, $J_{NH,4H} = 2,0$ Гц, 4-H). Найдено, %: C 58,01; H 4,14; N 8,62. C₁₆H₁₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: C 58,16; H 4,27; N 8,48.

ИК спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu IR-435 в вазелиновом масле. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker MSL-200 для растворов образцов в DMSO-D₆.

Данные элементного анализа на C, H, N для соединений Va,б соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуталев А. Д., Кукса В. А. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 97.
2. Шуталев А. Д., Кукса В. А. // ХГС. — 1997. — № 1. — С. 105.
3. Atwal K. S., Swanson B. N., Unger S. E., Floyd D. M., Moreland S., Hedberg A., O'Reilly B. C. // J. Med. Chem. — 1991. — Vol. 34. — P. 806.
4. Kappe C. O. // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49. — P. 6937.

А. Д. Шуталев

Государственная академия тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова, Москва 17571,
e-mail: shutaley@orc.ru

Поступило в редакцию 08.12.97

НОВАЯ РЕАКЦИЯ N-АЦЕТОНИЛАЗОЛОВ

Ранее было установлено, что N-ацетонил- и N-фенацилазолы при взаимодействии с α,β -непредельными нитрилами (арилметиленамалононитрилами) в присутствии основания образуют 5-(N-азолил)-2-амино-4Н-пираны [1, 2]. В данной работе показано, что N-ацетонилазолы (I) в катализируемой основанием реакции с α,β -непредельными кетонами (II) дают не пираны, а 6-членные карбоциклы — циклогексеноны (III).

Основание берут в количестве 15...20% мол.; реакция протекает быстро (5...15 мин), с выходами 50...75%, и стереоселективно — образуются исключительно транс-изомеры III, что следует из значений $J_{H5,H6} = 13,0...13,5$ Гц. Заместители в молекулах I и II могут широко варьироваться, что позволяет получать разнообразные соединения III.