

А. Д. Шуталев, В. А. Кукса

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-ГИДРОКСИГЕКСАГИДРОПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

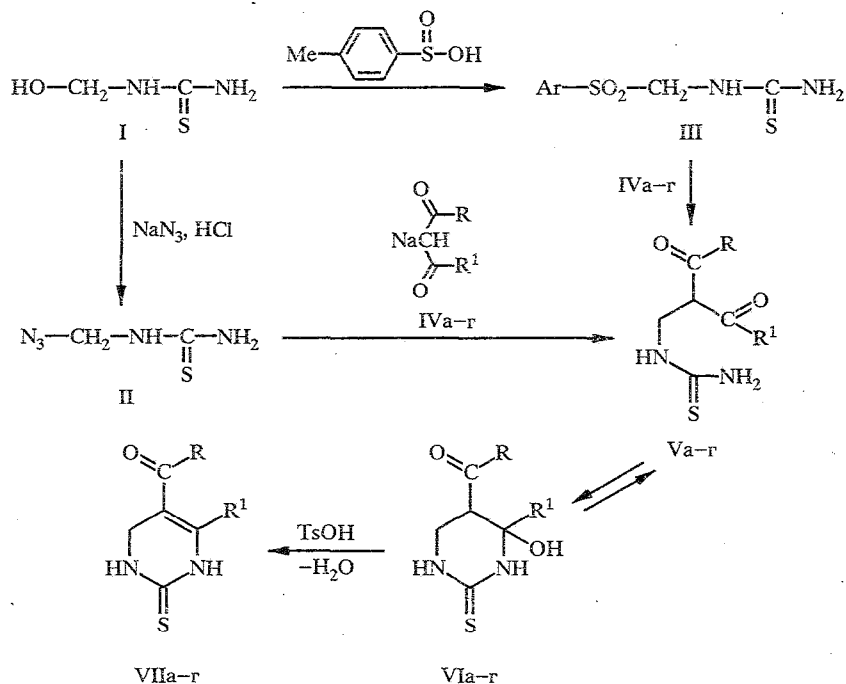
4-Гидроксигексагидропиримидин-2-тионы получены взаимодействием N-(азидометил)- или N-(*n*-толилсульфонилметил)тиомочевин с анионами 1,3-дикарбонильных соединений. Дегидратацией полученных пиримидинов синтезированы соответствующие 1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тионы.

Интерес к химии 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов обусловлен их разнообразной реакционной способностью, связанной с наличием нескольких взаимосвязанных функциональных групп, а также с возможностью их перехода в ациклические изомерные формы (кольчато-цепная изомерия) [1, 2]. Указанные соединения широко используются в синтезе производных пиримидина [3—8], пиридина [9], 1,3-тиазина [10], конденсированных гетероциклических систем [11, 12].

Известные способы получения 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов из ациклических предшественников основаны на: а) взаимодействии  $\beta$ -изотиоцианатоальдегидов или  $\beta$ -изотиоцианатокетонов с аммиаком или первичными аминами [1, 13, 14]; б) реакции  $\beta$ -аминоальдегидов или  $\beta$ -аминокетонов с изотиоцианатами [15, 16]; в) взаимодействии,  $\alpha, \beta$ -непредельных карбонильных соединений с тиомочевинами [3, 17]. Однако эти методы недостаточно универсальны и их использование ограничено синтезом алкилзамещенных 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов.

Ранее [5, 7, 18] мы обнаружили, что азидная или арилсульфонильные группы, находящиеся в  $\alpha$ -положении к атому азота гетероциклических амидов и тиоамидов, проявляют высокую нуклеофугность в реакциях этих соединений с различными нуклеофильными реагентами. В развитие этих исследований, а также с целью разработки нового общего метода синтеза 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов, в том числе содержащих функциональные группы при атоме углерода C(5), представлялось весьма целесообразным осуществить синтез  $\alpha$ -азидо- или  $\alpha$ -арилсульфонилзамещенных ациклических тиомочевин и изучить взаимодействие этих соединений с енолят-анионами, что создает предпосылки для гетероциклизации первоначально образующихся продуктов нуклеофильного замещения.

В качестве исходного соединения мы использовали легкодоступную гидроксиметилтиомочевину (I), полученную при взаимодействии тиомочевины с формальдегидом в воде в присутствии Ba(OH)<sub>2</sub>. Мы показали, что соединение I легко реагирует с азидоводородной кислотой, генерированной *in situ* при взаимодействии азиды натрия и соляной кислоты, в воде при 20 °С с образованием N-(азидометил)тиомочевины (II). Выход соединения II зависит от времени реакции и составляет 59,2% за 2 ч и 74,9% за 20 ч. Установлено, что гидроксиметилтиомочевина I реагирует также с *n*-толуолсульфиновой кислотой в воде при 20 °С, в результате чего с выходом 94,3% образуется N-(*n*-толилсульфонилметил)тиомочевина (III). Следует отметить, что последняя реакция протекает региоселективно с участием атома серы сульфоновой кислоты. Образование второго возможного продукта этой реакции — N-(*n*-толилсульфинилоксиметил)тиомочевины нами зафиксировано не было. Описанные выше реакции имеют общий характер и могут быть использованы для получения других  $\alpha$ -азидо- или  $\alpha$ -арилсульфонилзамещенных тиомочевин и мочевины, что будет являться предметом наших последующих публикаций.



Ar = *n*-толил; IV-VII a R = OEt, R<sup>1</sup> = Me; б R = R<sup>1</sup> = Me; в R = Ph, R<sup>1</sup> = Me ;  
 г R = OEt, R<sup>1</sup> = Ph

Показано, что азидная или *n*-толилсульфонильная группа тиомочевин II, III, как и ожидалось, легко замещается при взаимодействии этих соединений с нуклеофильными реагентами, в качестве которых в настоящей работе использовались натриевые еноляты ацетоуксусного эфира, ацетилацетона, бензоилацетона и бензоилуксусного эфира (IVa—г), полученные из соответствующих C—H кислот взаимодействием с гидридом натрия. Таким образом, в результате реакции соединений II, III с полифункциональными C—нуклеофилами IVa—г образуются продукты внутримолекулярной гетероциклизации промежуточно получающихся 3-оксопропилтиомочевин (Va—г), а именно 5-замещенные 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионы (VIa—г).

Следует отметить, что во всех случаях выходы продуктов нуклеофильного замещения при использовании азидометилтиомочевин II несколько выше, чем при использовании *n*-толилсульфонилметилтиомочевин III. Отметим также, что гетероциклизация соединений Va,в протекает, как и ожидалось, с участием ацетильной, а циклизация соединения VIг — с участием бензоильной карбонильных групп.

Таким образом, мягкие условия проведения реакций, доступность всех исходных соединений и возможность широкого варьирования их структуры, достаточно высокие выходы делают предложенный метод получения 5-замещенных 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов весьма перспективным.

Синтезированные 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионы VIa—г легко дегидратируются при кипячении растворов этих соединений в этаноле в присутствии TsOH в течение 0,5...1 ч, в результате чего образуются соответствующие 1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тионы (VIIa—г). Описанный путь синтеза соединений типа VII является, на наш взгляд, полезной альтернативой получению этих веществ по реакции Бигинелли [19, 20], которая, как известно, успешно протекает лишь при использовании ароматических альдегидов.

Строение соединений II, III, VI—VIIa—г установлено методами ИК, УФ и ПМР спектроскопии.

В ИК спектрах тиомочевин II, III в интервале 3048...3392 наблюдаются широкие полосы валентных колебаний групп NH, а в области 1548...1608  $\text{см}^{-1}$  присутствуют две сильные полосы поглощения, связанные с колебаниями атомов тиоурейдного фрагмента молекул [21]. Кроме того, в спектре соединения II наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний азидной группы при 2082, а в спектре соединения III имеются две сильные полосы валентных колебаний группы SO<sub>2</sub> при 1271 и 1133  $\text{см}^{-1}$ .

ИК спектры 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов VIa—г характеризуются присутствием полос поглощения валентных колебаний групп OH и NH в области 3166...3467, интенсивных полос поглощения «тиоамид-II» в интервале 1514...1588  $\text{см}^{-1}$ , а также полос валентных колебаний карбонильной группы заместителя при атоме углерода C(5) (1680...1738  $\text{см}^{-1}$ ). Следует отметить также наличие в ИК спектрах пиримидинов VIa—г сильной полосы поглощения в области 1194...1220  $\text{см}^{-1}$ , характерной для циклических тиомочевин, не замещенных по атомам азота [6].

Как указано выше, для 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов, в частности для соединений VIa—г, возможно явление кольчато-цепной изомерии. На основании анализа ИК спектров соединений VIa—г нами сделано заключение, что в кристаллическом состоянии эти вещества существуют предпочтительно в циклической форме. Так, например, в спектре соединения VIв в области 1600...1750  $\text{см}^{-1}$  наблюдается лишь одна полоса поглощения при 1680  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям связи C=O бензоильной группы циклической формы.

При переходе от гексагидропиримидин-2-тионов VIa—г к 1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тионам VIIa—г в результате образования связи C=C возникает полисопряженная система, что приводит к значительному изменению характера ИК спектров, особенно в области 1500...1750  $\text{см}^{-1}$ . Так, в ИК спектрах соединений VIIa—г полосы валентных колебаний группы C=O наблюдаются в более длинноволновой, а одна из полос «тиоамид-II» — в более коротковолновой области спектра по сравнению с соответствующими соединениями VIa—г. Кроме того, в указанной области спектра появляется полоса поглощения валентных колебаний связи C=C.

В УФ спектрах 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов VIa,б присутствуют две интенсивные ( $\lambda_{\text{г}}$  3,97...4,24) полосы поглощения с максимумами при 206...207 и 247 нм, характерные для несопряженного тиоурейдного хромофора [22]. Аналогичный характер поглощения наблюдается в электронных спектрах соединений VIв,г, однако в этом случае обе полосы поглощения имеют повышенную интенсивность ( $\lambda_{\text{г}}$  4,36...4,42) вследствие их перекрывания с полосами поглощения ароматического ядра.

Характерной особенностью УФ спектров 1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тионов VIIa—г по сравнению со спектрами 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов VIa—г является значительный батохромный сдвиг (на 59...87 нм) длинноволновой полосы поглощения, относящейся к  $\pi-\pi^*$ -переходу тиоурейдного хромофора [23]. Кроме того, в спектрах соединений VII a—г в области 280...290 нм присутствует новая полоса средней интенсивности, которая проявляется в виде плеча на коротковолновой части полосы 306...336 нм. Эту новую полосу можно, по-видимому, отнести к  $\pi-\pi^*$ -переходу в связи C=C [23].

В спектрах ПМР гидроксипиримидинов VIa,в, записанных до их очистки, присутствует лишь один набор сигналов протонов, что свидетельствует об образовании этих соединений в виде индивидуальных диастереомеров. На основании КССВ протона 5-Н с протонами 6-Н<sub>а</sub> и 6-Н<sub>в</sub> (12,3...12,7 и 4,3...5,0 Гц соответственно) сделано заключение об экваториальной ориентации заместителя при атоме углерода C(5) в молекулах соединений VIa,в. Надежно определить положение заместителей при четвертичном атоме углерода C(4) из спектров ПМР соединений VIa,в не представляется возможным, однако, принимая во внимание, что наиболее стабильной конформацией 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов является конфор-

мация с аксиальной ориентацией гидроксильной группы (проявление аномального эффекта [14]), можно предположить, что гидроксильная группа в молекулах указанных соединений также будет ориентирована аксиально.

В спектре ПМР гидроксипиримидина VIб в ДМСО-D<sub>6</sub> наблюдаются два набора сигналов протонов обоих возможных диастереомеров в соотношении 76 : 24. Анализ мультиплетов протонов 5-Н, 6-Н<sub>а</sub> и 6-Н<sub>в</sub> показывает, что основной изомер имеет экваториальную ориентацию ацетильной группы ( $J_{5a,6a} = 12,8$ ,  $J_{5a,6e} = 4,8$  Гц), а минорный — аксиальную ориентацию этой группы ( $J_{5e,6a} \sim J_{5e,6e} \sim 5,6$  Гц).

Следует отметить, что предпочтительная циклическая структура соединений VIа—в в кристаллическом состоянии (см. выше) сохраняется также для растворов этих веществ в ДМСО-D<sub>6</sub>, что установлено методом спектроскопии ПМР (отсутствие спектральных признаков ациклических изомерных форм Va—в). В то же время при растворении соединения VIг, имеющего в кристаллическом состоянии циклическое строение, происходит медленное размыкание пиримидинового кольца с образованием смеси 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тиона VIг и его ациклического изомера Vг. Содержание последнего в равновесных условиях в растворе в ДМСО-D<sub>6</sub> или в CDCl<sub>3</sub> составляет 50...60 %. Так, через 2 ч после растворения соединения VIг в ДМСО-D<sub>6</sub> в спектре наблюдаются сигналы протонов циклической формы VIг (91%) (смесь двух диастереомеров в соотношении 80 : 20), а также характерные сигналы протонов группы ОСН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>, группы СН, групп NH и NH<sub>2</sub> ациклической формы Vг (9%). При длительном выдерживании указанного раствора в спектре ПМР присутствуют сигналы протонов циклической формы VIг (41%), представляющей собой смесь двух диастереомеров в соотношении 72 : 28, и сигналы протонов ациклической формы Vг (59%).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе Shimadzu IR-435 в виде суспензий в вазелиновом масле. Электронные спектры в области 200...400 нм получали на спектрофотометре Векман DU-6 для растворов в метаноле с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker MSL-200 (200 МГц) для растворов в CDCl<sub>3</sub> или ДМСО-D<sub>6</sub>, внутренний стандарт ГМДС. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck) в системе хлороформ—метанол, 9 : 1, обнаружение в парах йода.

Данные элементного анализа на С, Н, N, S для соединений II, III, VI—VIIа—г соответствуют вычисленным.

**N-(Азидометил)тиомочевина (II, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>S).** К охлажденной до -15 °С смеси 4,441 г (41,84 ммоль) гидроксиметилтиомочевины I [24], 4,622 г (71,11 ммоль) азид натрия и 7 мл воды добавляют охлажденный до той же температуры раствор 6,10 мл (7,20 г; 71,11 ммоль) конц. соляной кислоты в 7 мл воды. При перемешивании реакционной смеси в закрытой емкости при комнатной температуре осадок быстро растворяется и через 30 мин из полученного раствора начинает выделяться продукт реакции в виде тяжелого масла. Смесь выдерживают в течение 20 ч, охлаждают до 0 °С. При этом масло превращается в белое твердое вещество, которое отфильтровывают, промывают ледяной водой, гексаном, высушивают. Получают 4,107 г (74,9%) соединения II в достаточно чистом виде и используют далее без дополнительной очистки. Аналитический образец получают перекристаллизацией из смеси гексан—этилацетат, 3 : 2.  $T_{пл}$  96...97 °С. ИК спектр: 3357, 3263, 3164, 3048 (NH), 2082 (N<sub>3</sub>), 1608, 1568 (тиоамид-II), 1348, 1273, 1221 см<sup>-1</sup>.

**N-(*n*-Толлилсульфонилметил)тиомочевина (III, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>).** Смесь 1,356 г (12,77 ммоль) гидроксиметилтиомочевины I, 2,399 г (15,36 ммоль) *n*-толуолсульфиновой кислоты и 15 мл воды перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч, охлаждают до 0 °С, осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой, гексаном, высушивают. Получают 2,943 г (94,3%) соединения III в достаточно чистом виде и используют далее без дополнительной очистки. Аналитический образец получают перекристаллизацией из ацетона.  $T_{пл}$  156,5...157 °С. ИК спектр: 3392, 3291, 3180 (NH), 3077, 3041 (CH<sub>Ar</sub>), 1608, 1548 (тиоамид-III), 1271, 1133 (SO<sub>2</sub>), 745, 712 см<sup>-1</sup> (CH<sub>Ar</sub>).

**4-Гидрокси-4-метил-5-этоксикарбонилгексагидропиримидин-2-тион (VIa, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S).** К смеси 0,0654 г (2,725 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл сухого ацетонитрила при перемешивании и охлаждении до 0 °С в течение 5 мин добавляют по каплям раствор 0,3560 г (2,736 ммоль) ацето-

уксусного эфира в 5 мл ацетонитрила. К образовавшейся суспензии натрийацетоуксусного эфира добавляют 0,2966 г (2,261 ммоль) азидометилтиомочевини II, перемешивают при комнатной температуре в течение 2,5 ч, растворитель отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 4 мл воды, охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой, высушивают. Получают 0,3901 г (79,0%) соединения VIa.  $T_{пл}$  236...237 °С (разл.; ацетон). ИК спектр: 3308, 3288 пл, 3227 (NH, OH), 1738, 1727 (C=O), 1588, 1574, 1529 (тиоамид-II), 1196  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 206 (3,97), 248 нм (4,19). Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 8,46 (1H, уш. с, N(3)-H), 8,27 (1H, уш. д,  $J_{NH,6e} = 4,0$ ,  $J_{NH,6a} = 0$  Гц, N(1)-H), 5,99 (1H, с, OH), 4,12 (1H, д. к,  $J_{AB} = 10,9$  Гц,  $H_A$  в OCH<sub>2</sub>), 4,03 (1H, д. к,  $H_B$  в OCH<sub>2</sub>), 3,43 (1H, д. д,  $J_{6e,6a} = 12,8$  Гц, 6-H<sub>a</sub>), 3,13 (1H, д. д. д, 6-H<sub>c</sub>), 2,61 (1H, д. д,  $J_{5a,6a} = 12,7$ ,  $J_{5a,6e} = 5,0$  Гц, 5-H<sub>a</sub>), 1,51 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>), 1,17 м. д. (3H, т,  $J = 7,1$  Гц, CH<sub>3</sub> в OEt).

Соединение VIa синтезируют также по аналогичной методике с выходом 67,6% при взаимодействии N-(*n*-толилсульфонилметил) тиомочевини III с натрийацетоуксусным эфиром.

5-Ацетил-4-гидроксид-4-метилгексагидропиримидин-2-тион (VIb, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S). Получают аналогично соединению VIa из тиомочевини II или III и ацетилацетона с выходами 62,7 и 48,6% соответственно. Соединение образуется в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 76 : 24.  $T_{пл}$  221,5...222 °С (разл.; этанол). ИК спектр: 3308, 3236 (NH, OH), 1709 (C=O), 1584, 1571, 1527 (тиоамид-II), 1220, 1180, 1142  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 207 (4,04), 247 нм (4,24). Спектр ПМР основного диастереомера (ДМСО-D<sub>6</sub>): 8,44 (1H, уш. с, N(3)-H), 8,28 (1H, уш. д,  $J_{NH,6e} = 4,7$ ,  $J_{NH,6a} = 0$  Гц, N(1)-H), 5,96 (1H, с, OH), 3,49 (1H, д. д,  $J_{6e,6a} = 12,5$  Гц, 6-H<sub>a</sub>), 3,18 (1H, д. д. д, 6-H<sub>c</sub>), 2,58 (1H, д. д,  $J_{5a,6a} = 12,8$ ,  $J_{5a,6e} = 4,8$  Гц, 5-H<sub>a</sub>), 2,13 (3H, с, CH<sub>3</sub>C=O), 1,43 м. д. (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>). Спектр ПМР минорного диастереомера (ДМСО-D<sub>6</sub>): 6,14 (1H, с, OH), 2,91 (1H, т,  $J_{5e,6e} + J_{5e,6a} = 11,3$  Гц, 5-H<sub>e</sub>), 2,17 (3H, с, CH<sub>3</sub>C=O), 1,23 м. д. (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>).

5-Бензоил-4-гидрокси-4-метилгексагидропиримидин-2-тион (VIв, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S). Получают аналогично соединению VIa из тиомочевини III и бензоилацетона с выходом 91,2%.  $T_{пл}$  225...226 °С (разл.; этанол). ИК спектр: 3318, 3213 (NH, OH), 1680 (C=O), 1600 (C=C), 1578, 1565, 1524 (тиоамид-II), 700 (CH<sub>Ar</sub>), 1225, 1212  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 207 (4,36), 249 нм (4,36). Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 8,53 (1H, уш. с, N(3)-H), 8,34 (1H, уш. д,  $J_{NH,6e} = 4,0$ ,  $J_{NH,6a} = 0$  Гц, N(1)-H), 7,46...8,02 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5,78 (1H, с, OH), 3,91 (1H, д. д,  $J_{5a,6a} = 12,3$ ,  $J_{5a,6e} = 4,3$  Гц, 5-H<sub>a</sub>), 3,66 (1H, д. д,  $J_{6e,6a} = 12,6$  Гц, 6-H<sub>a</sub>), 3,10 (1H, д. д. д, 6-H<sub>c</sub>), 1,21 м. д. (3H, с, CH<sub>3</sub>).

4-Гидрокси-4-фенил-5-этоксикарбонилгексагидропиримидин-2-тион (VIг, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S). Синтезируют аналогично соединению VIa из тиомочевини II или III и бензоилуксусного эфира с выходами 81,3 и 80,8% соответственно. Для выделения продукта реакционную смесь упаривают досуха, остаток обрабатывают смесью вода—эфир, 3 : 1, охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, гексаном, высушивают. Соединение VIг очищают растворением в этаноле с последующей фильтрацией и высаживанием продукта водой.  $T_{пл}$  102... 103,5 °С. ИК спектр: 3467, 3356, 3316, 3266, 3166 (NH, OH), 1733, 1721 (C=O), 1613, 1491 (C=C), 1573, 1555, 1514 (тиоамид-II), 760, 696 (CH<sub>Ar</sub>), 1194, 1115  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 209 (4,42), 248 нм (4,36). Спектр ПМР циклического изомера VIг (основной изомер) (ДМСО-D<sub>6</sub>): 8,55 (1H, уш. д,  $J_{NH,6e} = 3,8$ ,  $J_{NH,6a} = 0$  Гц, N(1)-H), 8,26 (1H, уш. с, N(3)-H), 7,28...7,46 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,71 (1H, с, OH), 3,78 (1H, д. к,  $J_{AB} = 10,7$  Гц,  $H_A$  в OCH<sub>2</sub>), 3,69 (1H, д. к,  $H_B$  в OCH<sub>2</sub>), 3,61 (1H, д. д,  $J_{6e,6a} = 12,8$  Гц, 6-H<sub>a</sub>), 3,21 (1H, м, 6-H<sub>c</sub>), 2,94 (1H, д. д,  $J_{5a,6a} = 12,4$ ,  $J_{5a,6e} = 4,9$  Гц, 5-H<sub>a</sub>), 0,76 м. д. (3H, т,  $J = 7,0$  Гц, CH<sub>3</sub>). Спектр ПМР циклического изомера VIг (минорный изомер) (ДМСО-D<sub>6</sub>): 8,44 (1H, уш. с, N(1)-H), 8,31 (1H, уш. с, N(3)-H), 6,81 (1H, с, OH), 0,85 м. д. (3H, т,  $J = 7,0$  Гц, CH<sub>3</sub>). Спектр ПМР ациклического изомера VIг (ДМСО-D<sub>6</sub>): 7,77 (1H, уш. т, NH), 7,51...8,13 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,17 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>), 5,06 (1H, уш. т, CH), 4,08 (2H, к, OCH<sub>2</sub>), 3,86...3,96 (2H, неразрешенный м, NCH<sub>2</sub>), 1,10 м. д. (3H, т,  $J = 7,1$  Гц, CH<sub>3</sub>).

4-Метил-5-этоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тион (VIIa, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S). Смесь 0,513 г (2,35 ммоль) гидросигексагидропиримидина VIa, 0,010 г TsOH·H<sub>2</sub>O и 10 мл абсолютного этанола кипятят при перемешивании в течение 30 мин. Вскоре после начала нагревания осадок растворяется и из образовавшегося раствора начинает отделяться продукт реакции. Реакционную смесь охлаждают до -15 °С, осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом, высушивают. Получают 0,399 г соединения VIIa. Обработкой маточника дополнительно получают 0,007 г продукта. Общий выход соединения VIIa составляет 0,406 г (86,3%).  $T_{пл}$  236...237 °С (разл.; метанол). ИК спектр: 3194, 3152 (NH), 1716 (C=O), 1662 (C=C), 1615, 1595, 1505 (тиоамид-II), 1274, 1205, 1104  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 206 (4,11), ~280 пл, 306 нм (4,18). Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 9,78 (1H, уш. с, N(3)-H), 8,79 (1H, уш. с, N(1)-H), 4,08 (2H, к, OCH<sub>2</sub>), 3,89 (2H, с, 6-H), 2,18 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>), 1,19 м. д. (3H, т,  $J = 6,9$  Гц, CH<sub>3</sub> в OEt).

5-Ацетил-4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тион (VIIб,  $C_7H_{10}N_2OS$ ). Получают аналогично соединению VIIа из гидроксигексагидропиримидина VIб с выходом 83,7%.  $T_{пл}$  230...230,5 °С (разл.; этанол). ИК спектр: 3274, 3180, 3128 (NH), 1647 пл, 1613, 1592 (C=C, C=O, "тиоамид-II"), 1189  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 207 (3,99), ~290 пл, 325 нм (4,19). Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 9,88 (1H, уш. с, N(3)-H), 8,90 (1H, уш. с, N(1)-H), 3,96 (2H, с, 6-H), 2,17 м. д. (6H, с, 4-CH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>C=O).

5-Бензоил-4-метил-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тион (VIIв,  $C_{12}H_{12}N_2O_2S$ ). Получают аналогично соединению VIIа из гидроксигексагидропиримидина VIв с выходом 60,3%.  $T_{пл}$  227,5...228 °С (разл.; этанол). ИК спектр: 3282, 3172, 3108 (NH), 1651, 1606, 1590 (C=C, C=O, "тиоамид-II"), 730, 700 (CH<sub>Ar</sub>), 1200  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 207 (4,37), 253 (4,05), ~288 пл, 336 нм (4,22). Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 10,00 (1H, уш. с, N(3)-H), 8,97 (1H, уш. с, N(1)-H), 7,40...7,60 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3,91 (2H, с, 6-H), 1,72 м. д. (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>).

4-Фенил-5-этоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тион (VIIг,  $C_{13}H_{14}N_2O_2S$ ). Получают аналогично соединению VIIа из гидроксигексагидропиримидина VIг с выходом 77,7%.  $T_{пл}$  196...197 °С (этанол). ИК спектр: 3303, 3174 (NH), 1665 (C=C, C=O), 1581 (тиоамид-II), 758, 693 (CH<sub>Ar</sub>), 1292, 1187, 1138  $см^{-1}$ . УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 208 (4,43), 244 пл, ~284 пл, 310 нм (4,19). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 7,75 (1H, уш. с, N(3)-H), 7,49 (1H, уш. с, N(1)-H), 7,26...7,44 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,26 (2H, д,  $J_{NH,6-H}=1,8$  Гц, 6-H), 3,93 (2H, к, OCH<sub>2</sub>), 0,92 м. д. (3H, т,  $J=7,1$  Гц, CH<sub>3</sub> в OEt).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (Грант № MMU 000).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унковский Б. В., Игнатова Л. А., Зайцева М. Г. // ХГС. — 1969. — № 5. — С. 889.
2. Унковский Б. В., Игнатова Л. А., Зайцева М. Г., Донская М. М. // ХГС. — 1965. — № 4. — С. 586.
3. Zigeuner G., Galatik W., Lintschinger W.-B., Wede F. // Monatsh. Chem. — 1975. — Bd 106. — S. 1219.
4. Овечкина Г. И., Игнатова Л. А., Ратомская М. А., Унковский Б. В. // ХГС. — 1971. — № 9. — С. 1258.
5. Шуталев А. Д., Игнатова Л. А. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 228.
6. Шуталев А. Д., Комарова Е. Н., Игнатова Л. А. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1378.
7. Шуталев А. Д. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1389.
8. Шуталев А. Д., Пагаев М. Т., Игнатова Л. А. // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1093.
9. Zigeuner G., Lintschinger W.-B., Fuchsgruber A., Kollmann K. // Monatsh. Chem. — 1976. — Bd 107. — S. 155.
10. Унковский Б. В., Игнатова Л. А. // ХГС. — 1969. — № 5. — С. 896.
11. Zigeuner G., Kollmann K., Lintschinger W.-B., Fuchsgruber A. // Monatsh. Chem. — 1976. — Bd 107. — S. 183.
12. Singh H., Kumar S. // Tetrahedron. — 1987. — Vol. 43. — P. 2177.
13. Mathes R. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 1747.
14. Игнатова Л. А., Шуталев А. Д., Шингареева А. Г., Дымова С. Ф., Унковский Б. В. // ХГС. — 1985. — № 12. — С. 260.
15. Овечкин П. Л., Игнатова Л. А., Унковский Б. В. // ХГС. — 1972. — № 7. — С. 941.
16. Шуталев А. Д., Игнатова Л. А., Унковский Б. В. // ХГС. — 1984. — № 4. — С. 548.
17. Pat. 1065849 BRD / Zimmermann R., Brahler V., Hotze H. // РЖХ. — 1961. — 19Л296.
18. Шуталев А. Д., Игнатова Л. А., Унковский Б. В. // ХГС. — 1990. — № 1. — С. 133.
19. Цауэгг Г., Мартин В. // Органические реакции / Под ред. И. Ф. Луценко. — М.: Мир, 1967. — Т. 14. — С. 98.
20. Sweet F., Fissekis J. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95. — P. 8741.
21. Jensen K. A., Nielsen P. H. // Acta Chem. Scand. — 1966. — Vol. 20. — P. 597.
22. Assef G., Bouin-Roubaud D., Kister J., Metzger J. // C. r., C. — 1974. — Т. 282, N 11. — P. 485.
23. Шуталев А. Д., Комарова Е. Н., Пагаев М. Т., Игнатова Л. А. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1259.
24. Staudinger H., Wagner K. // Makromol. Chem. — 1954. — Bd 12. — S. 168.