

объяснить первоначальным депротонированием группы N(3)—H или группы O—H в соединении III под действием основания с последующим самопроизвольным расщеплением связи C(4)—C(5) в образовавшемся анионе аналогично тому, как это происходит при ретроконденсации Кляйзена.

Описанное расщепление гексагидропиримидинового цикла имеет общее значение и характерно также для других замещенных 5-ацил-4-гидрокси-гексагидропиримидин-2-тионов, что будет являться предметом наших последующих сообщений.

5-Ацетил-4-гидрокси-4,5-диметилгексагидропиримидин-2-тион (III).  $T_{пл}$  210,5...211,5 °C (разл.; ацетонитрил). ИК спектр: 3320, 3224, 1704, 1580, 1536, 1212, 1096  $см^{-1}$ . Спектр ПМР: 8,42 (1H, с. уш, N(3)—H); 8,39 (1H, д. уш,  $J_{NH,6e} = 4,8$ ,  $J_{NH,6a} \sim 0$  Гц, N(1)—H); 6,15 (1H, с, OH); 3,87 (1H, д,  $J_{6e,6a} = 12,4$  Гц, 6-Ha); 2,96 (1H, д. д, 6-Hc); 2,14 (3H, с, CH<sub>3</sub>C=O); 1,29 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>); 0,93 м. д. (3H, с, 5-CH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 47,19; H 6,95; N 13,75. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 47,50; H 6,98; N 13,85.

N-Ацетил-N'-(2-метил-3-оксобут-1-ил)тиомочевина (IV).  $T_{пл}$  110,5...111 °C (этанол). ИК спектр: 3192, 1700, 1560, 1532, 1232, 1164, 752  $см^{-1}$ . Спектр ПМР: 11,22 (1H, с, NH в NНас); 10,74 (1H, т, NH); 3,67 (2H, д. д,  $J_{CH,CH} = 6,8$ ,  $J_{NH,CH} = 5,5$  Гц, CH<sub>2</sub>); 2,98 (1H, м, CH); 2,14 (3H, с, CH<sub>3</sub> в Ас); 2,05 (3H, с, CH<sub>3</sub> в NНас); 1,06 м. д. (3H, д,  $J = 7,2$  Гц, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 211,18 (C(3)=O), 181,24 (C=S), 173,11 (NH—C=O), 46,84 (CH<sub>2</sub>), 45,95 (CH), 29,08 (CH<sub>3</sub> в Ас), 24,52 (CH<sub>3</sub> в NНас), 14,79 м. д. (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 47,91; H 6,60; N 13,46. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 47,50; H 6,98; N 13,85.

ИК спектры записывали на спектрофотометре Specord M-80 в вазелиновом масле. Спектры ПМР и ЯМР <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Bruker MSL-200 для растворов образцов в ДМСО-D<sub>6</sub>.

#### 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.

А. Д. Шуталев, Е. А. Кишко, С. Г. Алексеева

Государственная академия тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова,  
Москва 117571, Россия  
e-mail: shutalev@orc.ru

Поступило в редакцию 08.02.99

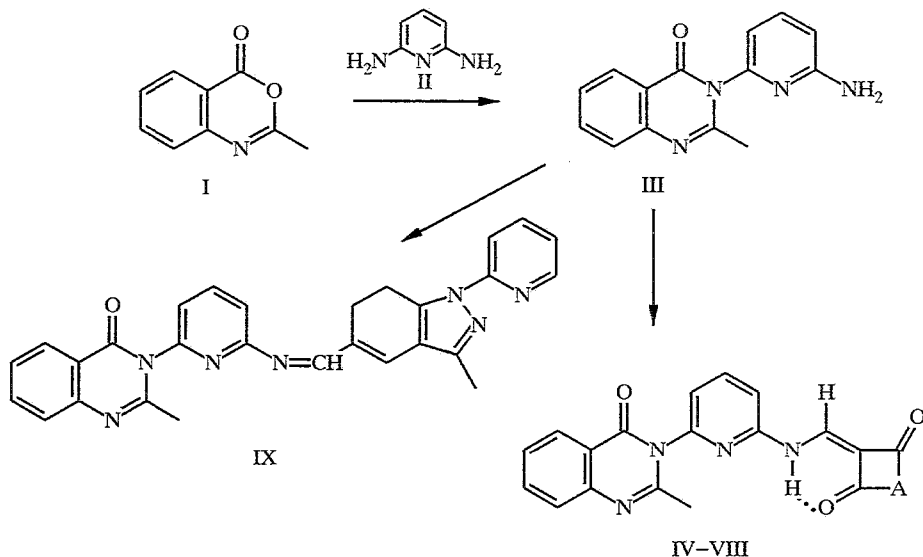
ХГС.—1999.—№6.—С. 839

#### СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ

##### 2-МЕТИЛ-3-(6-АМИНО-2-ПИРИДИЛ)-4(3Н)-ХИНАЗОЛИНОНА

Учитывая многогранную биологическую активность 2,3-замещенных 4(3Н)-хиназолинонов [1], нами в развитие работ [2—6] синтезирован 2-метил-3-(6-амино-2-пиридил)-4(3Н)-хиназолинон (III) и вовлечен в реакции с некоторыми формилпроизводными. Хиназолинон III получен сплавлением 2-метилбенз-3,1-оксазин-4(Н)-она (I) с 2,6-диаминопиридином (II) при 140 °C. Взаимодействие амина III с 2-формилдимедоном, 2-формил-5-фенил-1,3-циклогександионом, калиевой солью 2-формил-1,3-циклогександиона, 2-формил-1,3-индандионом и 5-этоксиметилен-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом приводит к 2-аминометилен-1,3-цикландионам IV—VIII, а в реакции с 1-(2-пиридил)-3-метил-4-хлор-5-формил-6,7-дигидроиндазолом [7] получено основание Шиффа IX.

Строение соединений III—IX подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Так, первичная аминогруппа соединения III характеризуется частотами валентных колебаний  $3350$  и  $3250\text{ см}^{-1}$  и химическим сдвигом  $\delta$  6,29 м. д., а фрагмент  $=\text{CH}-\text{NH}-$  соединений IV—VIII — малоинтенсивным поглощением при  $3180\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  и дублетными сигналами с характерными КССВ  $J = 12,5\text{--}13,0$  Гц в районах 8,81...9,11 ( $=\text{CH}-$ ) и 11,14...12,95 м. д. (NH).



A = IV  $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ ; V  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2$ ;  
 VI  $(\text{CH}_2)_3$ ; VII  $\text{C}_6\text{H}_4-1,2$ ; VIII  $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{O}$

2-Метил-3-(6-амино-2-пиридил)-4(3H)-хиназолинон (III). Нагревают 1,5 ч при  $140^\circ\text{C}$  смесь из 8,06 г (50 ммоль) бенз-3,1-оксазина I и 6,00 г (5,5 ммоль) диамина II. Реакционную массу перекристаллизовывают из воды и получают 1,87 г (15%) бесцветных кристаллов.  $T_{\text{пл}}$   $196\text{--}198^\circ\text{C}$ . ИК спектр (область  $1800\text{--}1500$ ;  $3600\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ ): 1682, 1654, 1606, 1558, 1508;  $3350$ ,  $3250\text{ см}^{-1}$ . Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 2,18 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6,29 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ); 6,55...8,04 м. д. (7H, м,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ). Найдено, %: С 66,50; Н 4,90; N 22,12.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 66,66; Н 4,79; N 22,21.

3-[6-(4,4-Диметил-2,6-диоксоциклогексиденметиламино)-2-пиридил]- (IV), 3-[6-(4-фенил-2,6-диоксоциклогексиденметиламино)-2-пиридил]- (V), 3-[6-(2,6-диоксоциклогексиденметиламино)-2-пиридил]- (VI), 3-[6-(1,3-диоксоиндан-2-илиденметиламино)-2-пиридил]- (VII) и 3-[6-(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-илиденметиламино)-2-пиридил]- (VIII) 4-(3H)-хиназолиноны получены 15...20-минутным кипячением 2 ммоль амина III и эквивалентного количества соответствующего 2-формил-1,3-цикландиона в 15 мл метанола. Смесь охлаждают, соединения IV—VIII отфильтровывают и перекристаллизовывают. В случае соединения VI реакция проведена с калиевой солью 2-формил-1,3-циклогександиона в воде. Продукт выделен подкислением раствора разбавленной соляной кислотой.

IV. Выход 50%.  $T_{\text{пл}}$   $219\text{--}221^\circ\text{C}$  (из метанола). ИК спектр: 1694, 1674, 1592, 1562, 1552;  $3100\text{ см}^{-1}$ . Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,06 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 2,24 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2,39 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2,43 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7,11...8,32 (7H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ); 9,08 (1H, д,  $J = 12,5$  Гц,  $=\text{CH}-$ ); 12,91 м. д. (1H, д,  $J = 12,5$  Гц, NH). Найдено, %: С 68,51; Н 5,39; N 13,81.  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 68,64; Н 5,51; N 13,92.

V. Выход 60%.  $T_{\text{пл}}$   $223\text{--}224^\circ\text{C}$  (из толуола). ИК спектр: 1689, 1680, 1600, 1551;  $3180\text{ см}^{-1}$ . Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 2,18 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2,76...3,52 (5H, м,  $2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ); 7,33 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,51...8,27 (7H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ); 8,93 (1H, д,  $J = 13,0$  Гц,  $=\text{CH}$ ); 12,59 м. д. (1H, д,  $J = 13,0$  Гц, NH). Найдено, %: С 71,81; Н 4,79; N 12,30.  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 71,99; Н 4,92; N 12,44.

VI. Выход 72%.  $T_{\text{пл}}$   $242\text{--}243^\circ\text{C}$  (из толуола). ИК спектр: 1695, 1675, 1600, 1560, 1540;  $3100\text{ см}^{-1}$ . Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,01...2,52 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 2,21 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7,06...8,34 (7H, м,

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N); 9,11 (1H, д,  $J = 12,5$  Гц, =CH-); 12,5 м. д. (1H, д,  $J = 12,5$  Гц, NH). Найдено, %: C 67,16; H 4,77; N 14,81. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 67,37; H 4,85; N 14,96.

VII. Выход 78%.  $T_{пл}$  240...241°C (из толуола). ИК спектр: 1717, 1685, 1663, 1580, 1576, 1570, 1540 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 2,25 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 6,75...8,05 (1H, м, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N); 8,79 (1H, д,  $J = 13,0$  Гц, =CH-); 10,87 м. д. (1H, д,  $J = 13,0$  Гц, NH). Найдено, %: C 70,33; H 3,77; N 13,49. C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 70,58; H 3,95; N 13,72.

VIII. Выход 51%.  $T_{пл}$  226...227 °C (из толуола). ИК спектр: 1748, 1690, 1684, 1624, 1616, 1569 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,73 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,27 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7,13...8,31 (7H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N); 9,27 (1H, д,  $J = 13,0$  Гц, =CH-); 11,43 м. д. (1H, д,  $J = 13,0$  Гц, NH). Найдено, %: C 61,85; H 4,40; N 13,70. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 62,06; H 4,46; N 13,79.

2-Метил-3-{6-[1-(2-пиридил)-3-метил-4-хлор-6,7-дигидроиндазол-5-илметенал]амино-2-пиридил}-4-3(Н)-хиназолин (IX). Кипятят 15 мин 2 ммоль амина III и 2 ммоль 1-(2-пиридил)-3-метил-4-хлор-5-формил-6,7-дигидроиндазола в 15 мл метанола. Охлаждают, осадок IX отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Выход 75%.  $T_{пл}$  198...200 °C. ИК спектр: 1695, 1615, 1570, 1530 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 2,30 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2,57 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3,05...3,53 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7,18...8,47 (1H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N); 9,34 м. д. (1H, с, =CH-). Найдено, %: C 66,06; H 4,30; Cl 6,98; N 19,30. C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>7</sub>O. Вычислено, %: C 66,20; H 4,37; Cl 6,98; N 19,30.

Работа финансировалась Латвийским советом по науке (гранты 96.0545, 96.0565).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авотиныш Ф. М., Петрова М. В., Пасторс П. В., Страков А. Я. // ХГС. — 1999. — № 6. — С. 811.
2. Страков А. Я., Козловская Т. Ф., Краснова А. А., Стракова И. А., Петрова М. В. // Латв. хим. журн. — 1993. — № 3. — С. 344.
3. Страков А. Я., Краснова А. А., Александров В. В., Петрова М. В. // Латв. хим. журн. — 1994. — № 1. — С. 106.
4. Страков А. Я., Стракова И. А., Краснова А. А., Тонких Н. Н., Петрова М. В. // Латв. хим. журн. — 1994. — № 6. — С. 738.
5. Страков А. Я., Краснова А. А., Петрова М. В. // Латв. хим. журн. — 1995. — № 3—4. — С. 114.
6. Пасторс П. В., Авотиныш Ф. М., Петрова М. В., Страков А. Я. // Латв. хим. журн. — 1998. — № 2. — С. 91.
7. Страков И. А., Делятицкая Л. Г., Петрова М. В., Страков А. Я. // ХГС. — 1998. — № 6. — С.

А. Я. Страков, Н. Н. Тонких, Э. Л. Палитис,  
М. В. Петрова, Ф. М. Авотиныш

Рижский технический университет,  
Рига LV-1658, Латвия

Поступило в редакцию 30.06.98

ХГС. — 1999. — № 6. — С. 840

#### РЕАКЦИЯ 2,2,4,5-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-ДИОКСА-2-СИЛАЦИКЛОГЕКСАНА С ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

Реакции взаимопревращения шестичленных 1,3,2-гетероциклов являются удобным инструментом для оценки их сравнительной термодинамической стабильности и позволяют проследить за стереохимией образования и раскрытия кольца. Ранее [1] нами было показано, что взаимодействие 2,2,4,5-тетраметил-1,3-диокса-2-силациклогексана (I) с ациклическим борным эфиром приводит к диоксаборинану аналогичного стереоизомерного состава. Настоящее