

С. М. Рамш, Н. Л. Медведский, С. О. Урюпов

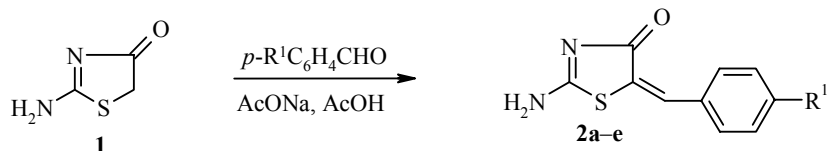
**ГЕТЕРОФАЗНОЕ N-АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ
5-АРИЛИДЕНПСЕВДОТИОГИДАНТОИНОВ АРИЛАМИНАМИ
И ВОДНЫМ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В АРОМАТИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ: ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ СУБСТРАТЕ И АРИЛАМИНЕ
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА**

Гетерофазным аминометилированием 2-амино-5-арилиден-1,3-тиазол-4(5Н)-онов водным формальдегидом и ароматическими аминами в бензоле или толуоле получен ряд 7-арилиден-3-арил-3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7Н)-онов. Влияние заместителей в гетероциклическом субстрате и ариламине на эффективность процесса объяснено в рамках детальной схемы одного из возможных маршрутов реакции аминометилирования.

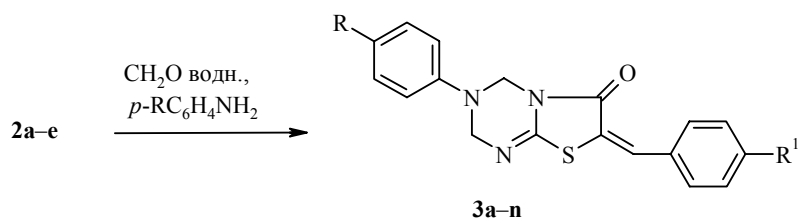
Ключевые слова: 2-амино-5-арилиден-1,3-тиазол-4(5Н)-оны (5-арилиденпсевдотиогидантоины), 7-арилиден-3-арил-3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7Н)-оны, аминометилирование, получение.

Ранее нами был разработан метод получения производных 3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7Н)-она N-аминометилированием 2-амино-1,3-тиазол-4(5Н)-она (псевдотиогидантоина, **1**) или его 5-арилиденпроизводных водным формальдегидом и алифатическими или ароматическими аминами в этаноле [1, 2]. Впоследствии у производных 3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7Н)-она была обнаружена высокая биологическая активность [3]. Среди прочих соединений в работе [1], исходя из 2-амино-5-бензилиден-1,3-тиазол-4(5Н)-она (5-бензилиденпсевдотиогидантоина, **2a**) и анилина, был синтезирован 7-бензилиден-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7Н)-он (**3a**). Целью данной работы является синтез аналогов соединения **3a** с заместителями в обоих фенильных кольцах – 7- R^1 -бензилиден-3- R -фенил-3,4-дигидро-2Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7Н)-онов **3**. Для достижения этой цели предложенный ранее [1, 2] метод получения соединений **3** модифицирован. В работе также проанализировано и объяснено влияние заместителей R^1 в 2-амино-5- R^1 -бензилиден-1,3-тиазол-4(5Н)-оне (5- R^1 -бензилиденпсевдотиогидантоине, **2**) и R в ариламине на эффективность процесса аминометилирования.

Исходные арилиденпсевдотиогидантоины **2a–e** были получены общепринятым методом – кипячением псевдотиогидантоина **1** с ароматическими альдегидами в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата



2 a R¹ = H, **b** R¹ = NEt₂, **c** R¹ = NMe₂, **d** R¹ = OMe, **e** R¹ = NO₂



натрия [4]. В основе этого метода лежит реакция Гренахера, которая, в свою очередь, является частным случаем реакции Кневенагеля [5], представляющей собой типичный случай нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, протекающего по механизму основного катализа [6].

Мы попытались синтезировать триазолотриазины **3** по известному методу [1] – аминотетрацированием соединений **2** водным формальдегидом и ароматическими аминами в этаноле. "Незамещенный" триазолотриазин **3a** был получен таким способом довольно легко, хотя для достижения выхода 30% время проведения процесса было увеличено в 20 раз против указанного в работе [1]. Однако, как мы установили, этот метод нельзя использовать в качестве универсального для получения аналогов соединения **3a** с заместителями в обоих фенильных кольцах. Попытки синтезировать соединения **3l** (R = H, R¹ = NO₂) и **3n** (R = R¹ = NO₂) с самыми неблагоприятными вариантами сочетания заместителей (см. ниже), были неудачными из-за большого возврата (~85%) исходного соединения **2e** и мизерного, порядка 1–2%, выхода. Очевидно, что в данных условиях эти соединения образуются слишком медленно, а продолжительное нагревание в водном этаноле, по-видимому, не способствует повышению выхода из-за его значительного сольволиза.

Не удалось получить и тиазолотриазин **31** аминотилированием субстрата **2e** анилином и параформом в бензоле: исходное соединение **2e** не растворялось и оставалось неизменным даже в кипящем растворителе. Неудачу этого эксперимента можно объяснить следующим образом. Известно [7], что реакция аминотилирования ускоряется в гидроксилсодержащих средах; кроме того, гидроксиметилированию, которое возможно и как одна из стадий реакции аминотилирования, и как одна из стадий образования целевого вещества, также благоприятствуют гидроксилсодержащие растворители. Наконец, образующийся из параформа и анилина ангидроформальдегиданилин [1] сам по себе, вероятно, не обладает аминотилирующими свойствами, а равновесное содержание образующейся в результате его гидратации аминотилирующей частицы – метиллолфениламина (анилинометанола) в такой реакционной среде слишком мало.

Основываясь на изложенном выше, мы решили провести реакцию аминотилирования в несмешивающемся с водой ароматическом растворителе – бензоле или толуоле, используя в качестве метиленового компонента формальдегид в виде водного раствора. Кипячение реакционной массы, наряду с ускорением процесса, должно было обеспечить хотя бы минимальную концентрацию субстрата **2** в жидкой фазе, а интенсивное перемешивание – его диспергирование и тонкое эмульгирование воды в органическом растворителе для увеличения поверхности контакта твердой и двух жидких фаз. Такая методика синтеза оказалась успешной и позволила получить ряд новых арилидентиазолотриазинов **3b–n**.

Мы полагаем, что благодаря наличию воды в реакционной массе поддерживается достаточная для протекания реакции концентрация аминотилирующей частицы – метиллолфениламина, причем аминотилирование протекает либо в водной фазе, либо в увлажненном бензоле, а продукт реакции **3**, как правило, депонируется в бензольной фазе, что в некоторой степени препятствует его сольволизу. Визуально о степени протекания аминотилирования свидетельствовало постепенное полное или частичное исчезновение осадка гетероциклического субстрата **2**.

Соотношение реагентов в каждом случае подбирали опытным путем, добиваясь приемлемого сочетания "время реакции – выход".

Соединение **31** с наибольшим выходом было получено при 6-кратном по отношению к субстрату **2e** количестве аминотилирующих агентов, причем после кипячения в течение 3.5 ч возврат исходного соединения **2e** составил 55%, а выход продукта реакции **31** после перекристаллизации – всего лишь 9%. При использовании стехиометрических количеств реагентов соединение **31** получалось с еще более низким выходом.

При синтезе других тиазолотриазинов **3** (табл. 1, 2) мы заметили, что, хотя избыток аминотилирующих агентов и способствует увеличению степени превращения гетероциклического субстрата **2**, повышая скорость и смещая равновесие аминотилирования в сторону продукта реакции **3**, образующийся в избытке продукт взаимодействия ариламина с формальдегидом (ангидроформальдегиданилином в случае анилина) мешает выделению соединения **3**. Поэтому остальные тиазолотриазины **3** были получены при использовании 1.5-кратного или немного более избытка

Т а б л и ц а 1

Условия реакций получения и характеристики соединений 3а–п

Соединение	R	R ¹	Время реакции, ч	Растворитель для перекристаллизации	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено. % Вычислено, %				Выход, %
							C	H	N	S	
3a*	H	H	2.0	Толуол	179–180 (180 [1])	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ OS	<u>67.01</u> 67.27	<u>4.47</u> 4.70	<u>13.02</u> 13.07	<u>10.20</u> 9.98	54
3b	OMe	H	1.5	Бензол–гексан, 2:1**	146–148	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	<u>65.59</u> 64.94	<u>5.24</u> 4.88	<u>11.92</u> 11.96	<u>9.49</u> 9.12	51
3c	NO ₂	H	1.0	Ацетонитрил	189–192	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	<u>59.58</u> 59.01	<u>3.92</u> 3.85	<u>15.23</u> 15.29	<u>8.43</u> 8.75	18
3d	H	NEt ₂	0.17	Бензол**	187	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ OS	<u>67.06</u> 67.32	<u>6.10</u> 6.16	<u>14.31</u> 14.27	<u>7.93</u> 8.17	36
3e	OMe	NEt ₂	0.25	Бензол**	171–173	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₂ S	<u>65.19</u> 65.38	<u>6.12</u> 6.20	<u>13.57</u> 13.26	<u>7.31</u> 7.59	50
3f	NO ₂	NEt ₂	1.0	Бензол	233	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	<u>59.83</u> 60.40	<u>5.09</u> 5.30	<u>15.49</u> 16.01	<u>7.15</u> 7.33	37
3g	H	NMe ₂	3.5	Бензол	193	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ OS	<u>66.40</u> 65.91	<u>5.94</u> 5.53	<u>15.77</u> 15.37	<u>8.77</u> 8.80	26

3h	OMe	NMe ₂	3.5	Бензол**	138–141	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₂ S	<u>63.58</u>	<u>5.84</u>	<u>13.73</u>	<u>8.21</u>	39
							63.94	5.62	14.20	8.13	
3i	H	OMe	0.17	Бензол–гексан, 2:1**	147–148	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	<u>64.58</u>	<u>4.99</u>	<u>11.98</u>	<u>9.03</u>	14
							64.94	4.88	11.96	9.12	
3j	OMe	OMe	0.25	Бензол**	143–144	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₃ S	<u>62.84</u>	<u>5.58</u>	<u>11.38</u>	<u>8.45</u>	20
							62.98	5.02	11.02	8.41	
3k	NO ₂	OMe	2.0	Бензол	219	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O ₄ S	<u>57.51</u>	<u>4.20</u>	<u>14.10</u>	<u>7.54</u>	44
							57.57	4.07	14.13	8.09	
3l	H	NO ₂	3.5	Бензол–гексан, 3:1	203	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	<u>58.98</u>	<u>4.14</u>	<u>15.10</u>	<u>8.25</u>	9
							59.01	3.85	15.29	8.75	
3m	OMe	NO ₂	4.0	Ацетонитрил	202	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O ₄ S	<u>57.59</u>	<u>4.47</u>	<u>14.10</u>	<u>8.15</u>	9
							57.57	4.07	14.13	8.09	
3n	NO ₂	NO ₂	5.0	Ацетонитрил	245	C ₁₈ H ₁₃ N ₅ O ₅ S	<u>52.12</u>	<u>3.18</u>	<u>17.26</u>	<u>7.31</u>	6
							52.55	3.19	17.02	7.79	

* Реакцию проводили в толуоле, во всех остальных случаях – в бензоле.

Спектральные характеристики соединений 3а–п

Соединение	ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1}		Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.				
	C=O	C=N	2H-2, с	2H-4, с	CH, Ar, м	R, с	R ¹ , с
3a	1700	1625	5.35	5.01	6.92–7.66	–	–
3b	1710	1635	5.30	4.98	6.86–7.69	3.70	–
3c	1710	1665	5.51	5.19	7.24–8.16	–	–
3d	1695	1635	5.34	5.02	6.76–7.55	–	3.42 (CH_2CH_3), 1.14 (CH_2CH_3)*
3e	1695	1630	5.26	4.93	6.76–7.53	3.70	3.40 (CH_2CH_3), 1.14 (CH_2CH_3)*
3f	1695	1635	5.49	5.19	6.75–8.18	–	3.41 (CH_2CH_3), 1.12 (CH_2CH_3)*
3g	1700	1625	5.35	5.03	6.79–7.59	–	3.00
3h	1690	1630	5.22	4.91	6.73–7.53	3.56	2.83
3i	1690	1625	5.38	5.05	6.95–7.65	–	3.81
3j	1700	1635	5.29	4.95	6.82–7.66	3.67	3.80
3k	1690	1625	5.50	5.18	6.99–8.16	–	3.95
3l	1700	1635	5.38	5.05	6.94–8.32	–	–
3m	1700	1635	5.31	4.99	6.86–8.31	3.70	–
3n	1705	1640	5.54	5.22	7.26–8.32	–	–

* Квартет метиленовых протонов, триплет метильных протонов этильной группы, $J = 7.5$ Гц.

формальдегида (3–3.5 моль на 1 моль субстрата) и стехиометрического или немного большего количества ариламина (1–1.2 моль на 1 моль субстрата). Следует отметить, что выход лишь весьма приблизительно отражает легкость протекания реакции и степень превращения исходных соединений **2** в целевые соединения **3**, тогда как время осуществления процесса является более объективной характеристикой.

При получении соединений **3a,b,d,e,i,j** для полного растворения исходного соединения требовалось непродолжительное кипячение реакционной массы (10–15 мин), при получении соединений **3h,g,m** время кипячения было гораздо больше – несколько часов, причем полное растворение исходного соединения наблюдалось только в случае соединения **3h**. Низкий выход соединения **3i** ($R = H$, $R^1 = OMe$) – всего 14% – связан, очевидно, со сложностями при его выделении и очистке.

Соединения **3c,f,k,n**, продукты аминотилирования 5-арилиденпсевдотиогидантоинов **2a,b,d,e** *n*-нитроанилином, получаются гораздо труднее, чем соединения **3**, не содержащие нитрогруппу. Время реакции при получении этих соединений приблизительно на порядок больше, чем при получении соединений **3** без нитрогруппы и имеет один порядок со временем получения соединений **3l,m**, также содержащих нитрогруппу. Растворимость содержащих нитрогруппу соединений **3** в бензоле, толуоле, ацетонитриле, ацетоне, хлороформе, диоксане, ДМФА, ДМСО, уксусной кислоте, этаноле, этилацетате крайне низка, что существенно затрудняет их перекристаллизацию и регистрацию спектров ЯМР 1H .

В ИК спектрах соединений **3a–n** (табл. 2) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний групп NH, которые имеются в спектрах исходных соединений **2a–e**, а частоты валентных колебаний групп C=O и C=N лежат в интервалах 1690–1710 и 1625–1665 cm^{-1} , соответственно, что для характерно для их аналогов [1, 2].

Спектры ЯМР 1H тиазолотриазинов **3a–n** в нагретом ДМСО- d_6 подобны спектрам ранее синтезированных замещенных тиазолотриазинов [1, 2]. Сигналы протонов метиленовых групп 2H-2 и 2H-4 проявляются при 5.22–5.54 и 4.91–5.22 м. д., соответственно, а ароматических протонов 3-арильной и 7-арилиденной группировок, а также протонов СН арилиденной группировки – в интервале 6.73–8.32 м. д. При наличии заместителя ароматические протоны проявляются в виде пары дублетов. Наложение отдельных сигналов друг на друга дает, как правило, сложную мультиплетную картину в области ароматического поглощения.

Таким образом, по результатам синтезов прослеживаются, хотя и не вполне отчетливо (что и не удивительно для синтетического, а не специально поставленного физико-химического эксперимента), следующие качественные закономерности. Наиболее легко и/или с бóльшим выходом образуются соединения **3e,h,j**, т. е. те, у которых как в ариламином фрагменте, так и в арилиденной группировке присутствуют электронодонорные заместители. "Незамещенное" соединение **3a**, а также соединения **3b,d,g,i** с одной электронодонорной группой в молекуле занимают промежуточное положение по легкости протекания реакции и достигаемому выходу. Труднее получаются соединения **3c,f,k**, имеющие нитрогруппу

в ариламинном фрагменте, а с наибольшим трудом и наименьшим выходом – соединения **3I-n** с нитрогруппой в арилиденовой группировке, причем из последних самые плохие показатели имеет соединение **3n** с нитрогруппами в обоих фенильных кольцах.

Наши ранние эксперименты по аминотилированию псевдотиогидантоина [1] водным формальдегидом и анилином предоставили косвенные доказательства того, что из всех возможных маршрутов [8] реакции аминотилирования реализуется маршрут с промежуточным образованием метилоларилamina. Взаимодействие анилина с формальдегидом протекает достаточно быстро, и сначала из реакционной смеси выпадает осадок ангидроформальдегиданилина, предшественником которого является метилолариламин*, который затем расходуется в реакции с гетероциклическим субстратом. Это означает, во-первых, первая стадия аминотилирования – образование метилоларилamina – не является скоростью-определяющей, и равновесие на ней устанавливается достаточно быстро; во-вторых, равновесие на второй стадии – образование N-аминотилпроизводного, если оно вообще достигается, устанавливается заметно медленнее, и на скорость процесса в целом или на окончательное равновесие должны влиять электронные эффекты заместителей как в ариламинном, так и в гетероциклическом компоненте реакции.

Вновь полученные экспериментальные данные также вполне укладываются в вероятную схему образования конечного продукта реакции **3** и детальную схему реакции N-аминотилирования с предравновесием на стадии образования аминотилирующей частицы – метилоларилamina, быстро устанавливаемым перед скоростью-определяющей стадией взаимодействия этой частицы с гетероциклическим субстратом **2**, которая также может быть равновесной. Выполненный нами в соответствии с этими схемами теоретический анализ перекрестного влияния заместителей R^1 в гетероциклическом субстрате **2** и R в арилаmine на скорости и равновесия реакций аминотилирования и последующей циклизации** предсказывает облегчающий реакцию эффект донорных и, наоборот, затрудняющий акцепторных заместителей R в арилаmine, наряду с более заметным облегчающим эффектом донорных и затрудняющим акцепторных заместителей R^1 в гетероциклическом субстрате **2**, что в целом согласуется с представленными результатами синтетических экспериментов.

Следует отметить, что выпадение из реакционной массы в ходе процесса осадка продукта реакции **3** может способствовать успешному протеканию процесса и маскировать эффекты заместителей.

* Ангидроформальдегиданилин играет роль депоформы своего прекурсора – метилоларилamina.

** Дополнительные сведения можно получить у авторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборах Bruker AM-200 (200 МГц) и Bruker AM-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). ИК спектры получали на спектрометре ИКС-29 в вазелиновом масле.

ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:2. Исходные соединения **2a–e** хроматографически не подвижны в этой системе растворителей. В случае малорастворимых соединений **3c,f,k–n** использовали также систему этанол–хлороформ, 1:9.

Исходные 5-арилденпсевдотиогидантоины 2a–e получают по модифицированному методу [4]. Кипятят 0.2 моль псевдотиогидантоина **1** с эквимольными количествами ароматического альдегида и безводного ацетата натрия в 100 мл ледяной уксусной кислоты

при интенсивном перемешивании, затем охлаждают реакционную массу, отфильтровывают выпавший осадок, промывают его водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Осадки соединений **2a,b** перед фильтрованием вымывают из колбы 300 мл воды. Время кипячения 80, 20, 20, 20 и 150 мин соответственно.

7-Бензилиден-3-фенил-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7H)-он (3a). Кипятят 0.80 г (3.9 ммоль) соединения **2a**, 0.47 г (0.46 мл, 5.0 ммоль) анилина и 1.10 мл (13.6 ммоль) формалина в 9 мл толуола при перемешивании в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из толуола.

7-Бензилиден-3-(4-нитрофенил)-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7H)-он (3c). Кипятят в течение 4.08 г (20 ммоль) соединения **2a**, 2.76 г (20 ммоль) *n*-нитроанилина и 4.8 мл (60 ммоль) формалина в 50 мл бензола при перемешивании в течение 1 ч. Выпавший из реакционной массы после остывания смолистый осадок растирают с гексаном до кристаллической консистенции, полученный осадок перекристаллизовывают из ацетонитрила.

7-[(4-Диэтиламино)бензилиден]-3-фенил-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7H)-он (3d). Кипятят 5.51 г (20 ммоль) соединения **2b**, 2.05 г (2.01 мл, 22 ммоль) анилина и 4.8 мл (60 ммоль) формалина в 100 мл бензола при перемешивании в течение 10 мин до полного растворения исходного соединения. Осадок, выпавший из горячего органического слоя при остывании, дважды перекристаллизовывают из бензола над Al_2O_3 .

Соединения 3g (50/150), 3b (20/50), 3j (20/50), 3h (11/50) и 3e (15/30) получают аналогично. В скобках приведено использованное для синтеза количество субстрата (ммоль)/ количество растворителя (мл).

7-(4-Метоксибензилиден)-3-фенил-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7H)-он (3i). Кипятят 11.7 г (50 ммоль) соединения **2d**, 5.40 г (5.28 мл, 58 ммоль) анилина и 12.0 мл (150 ммоль) формалина в 100 мл бензола при перемешивании в течение 10 мин до полного растворения исходного соединения. Отделяют органический слой, отгоняют бензол при 25 °С в вакууме почти досуха, остаток обрабатывают 75 мл бензола. К бензольному экстракту добавляют 100 мл гексана, полученную смесь доводят до кипения над Al_2O_3 и отфильтровывают. Осадок, выпадающий по остывании фильтрата, перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 2:1, над Al_2O_3 .

7-(4-Метоксибензилиден)-3-(4-нитрофенил)-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7H)-он (3k). Кипятят 1.87 г (8 ммоль) соединения **2d**, 1.10 г (8 ммоль) *n*-нитроанилина и 1.9 мл (24 ммоль) формалина в 50 мл бензола в течение 2 ч при перемешивании, охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола.

Соединение 3f получают аналогично из 3.58 г (13 ммоль) соединения **2b**, 1.80 г (13 ммоль) *n*-нитроанилина и 3.6 мл (45 ммоль) формалина.

7-(4-Нитробензилиден)-3-фенил-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазоло[3,2-*a*][1,3,5]триазин-6(7H)-он (3l). Кипятят в течение 3.5 ч при перемешивании 3.75 г (15 ммоль) соединения **2e**, 8.38 г (8.20 мл, 90 ммоль) анилина и 7.2 мл (90 ммоль) формалина в 200 мл бензола. Горячую реакционную смесь отфильтровывают от 2.10 г непрореагировавшего исходного соединения. Осадок, выпадающий из фильтрата после его остывания, перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 3:1.

Соединение 3n получают аналогично из 5.00 г (20 ммоль) соединения **2e**, 2.76 г (20 ммоль) *n*-нитроанилина и 4.8 мл (60 ммоль) формалина.

3-(4-Метоксифенил)-7-(4-нитробензилиден)-3,4-дигидро-2H-[1,3]тиазоло[3,2-a][1,3,5]триазин-6(7H)-он (3m). В течение 4 ч кипятят при перемешивании 5.00 г (20 ммоль) соединения **2e**, 2.50 г (20 ммоль) *n*-анизидина и 4.8 мл (60 ммоль) формалина в 50 мл бензола. Реакционную массу отфильтровывают от нерастворившегося исходного соединения, фильтрат сушат 1 сут хлористым кальцием, бензол отгоняют в вакууме и остаток перекристаллизовывают из ацетонитрила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Ю. Соловьева-Явиц, С. М. Рамш, А. И. Гинак, *ХГС*, 477 (1981). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **17**, 340 (1981)].
2. С. Ю. Соловьева-Явиц, С. М. Рамш, А. И. Гинак, *ХГС*, 1204 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 961 (1983)].
3. С. М. Рамш, Т. С. Басиева, О. Ю. Урюпов, С. Ю. Соловьева, В. М. Виноградов, А. И. Гинак, Б. И. Криворучко, И. А. Шелковников, Ю. Н. Шанин, А. с. СССР 1095612; *Б. И.*, № 20, 197 (1984).
4. D. Liberman, J. Himbert, L. Hengl, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1120 (1948); *Chem. Abstr.*, **43**, 3819 (1949).
5. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, с. 152, 215.
6. Дж. Марч, *Органическая химия*, Мир, Москва, 1987, **3**, с. 379, 387.
7. V. Tychloroulos, J. H. P. Tuman, *Synth. Commun.*, **16**, 1401 (1986).
8. M. Tramontini, *Synthesis*, 703 (1973).

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет),
Санкт-Петербург 198013, Россия
e-mail: gsramsh@mail.wplus.net

Поступило 20.06.2005