

А. Л. Красовский, А. М. Моисеев, В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова

## ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ С $\beta$ -СУЛЬФОНИЛВИНИЛТРИФТОРМЕТИЛДИОЛАМИ

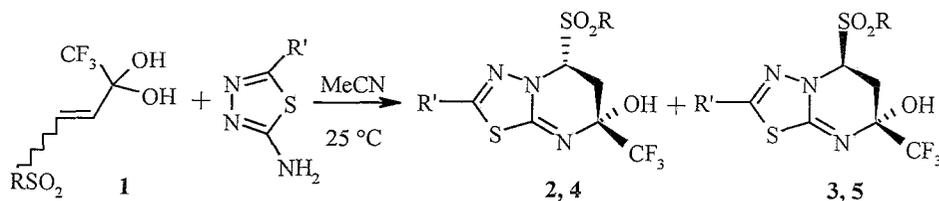
Взаимодействием 2-амино-1,3,4-тиадиазолов с  $\beta$ -сульфонилвинилтрифторметилдиолами получен ряд  $\text{CF}_3$ -содержащих 6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидин-7-олов. Установлена стереохимия полученных циклоаддуктов. Структура 5-(фенилсульфонил)-7-(трифторметил)-6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидин-7-ола подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** 2-амино-1,3,4-тиадиазолы, 6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидины,  $\beta$ -сульфонилвинилтрифторметилдиолы, циклоконденсация.

Ранее были описаны реакции гетероциклизации 2-амино-1,3,4-тиадиазолов с  $\beta$ -дикетонами,  $\beta$ -хлорвинилкетонами и -альдегидами [1, 2], ацетальдами  $\beta$ -кетоальдегидов и малонового альдегида в кислых условиях [3, 4]. Полученные производные 1,3,4-тиадиазоло[3,3-*a*]пиримидина дают метиновые красители [1, 3], проявляют пестицидную, гербицидную и рострегулирующую активность [5]. Однако до настоящего времени практически не известны методы синтеза фторсодержащих производных 1,3,4-тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидина.

В данной работе исследовано взаимодействие 2-амино-1,3,4-тиадиазолов с  $\beta$ -сульфонилвинилтрифторметилдиолами **1a,b**. Сульфоны **1a,b** были получены окислением соответствующих легко доступных сульфидов [6]. Ранее нами было показано, что сульфоны **1a,b** легко реагируют с различными как С- [7], так и N-нуклеофилами [8], они также легко вступают в реакции циклоконденсации с такими бинуклеофилами как 2-аминопиридины [9] и аминоказолы [10]. Этот подход был распространен нами в данной работе на 2-амино-1,3,4-тиадиазолы.

Оказалось, что при взаимодействии сульфонов **1a,b** с 2-амино-1,3,4-тиадиазолами в ацетонитриле образуются 6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидин-7-олы (**2–5**), представляющие новые фторсодержащие гетероциклические системы. Стабильность аминокетонного фрагмента данного класса соединений обусловлена электроноакцепторным влиянием группы  $\text{CF}_3$  [11].



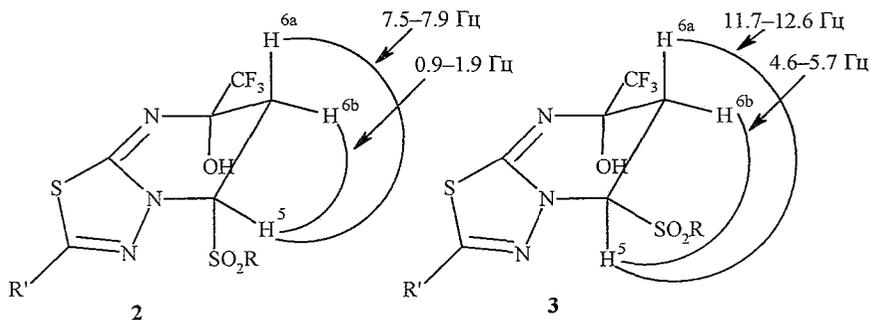
**1 a** R = Ph, **b** R = Me; **1a** *E/Z* = 7/2; **1b** *E*

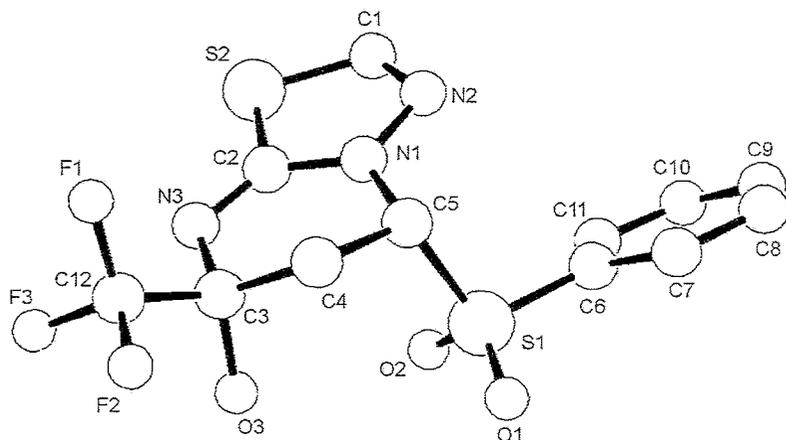
Взаимодействие 2-аминотиадиазолов с сульфонами 1а, б

Соединение	R	R'	Т. пл., °С	2/3 или 4/5	Выход, %
2а / 3а	Ph	H	178	100 / 4	86
4а / 5а	Me	H	165	100 / <1	90
2б / 3б	Ph	Me	197	100 / 3	84
4б / 5б	Me	Me	186	100 / <1	88
2с / 3с	Ph	<i>t</i> -Bu	189	100 / 0	91
4с / 5с	Me	<i>t</i> -Bu	193	100 / 7	94
2д / 3д	Ph	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	208	100 / 1	94
4д / 5д	Me	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	199	100 / 17	91
2е / 3е	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	181	100 / 9	92
4е / 5е	Me	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	176	100 / 32	90
2ф / 3ф	Ph	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	202	100 / 10	81
4ф / 5ф	Me	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	200	100 / 38	85
2г / 3г	Ph	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	214	100 / 10	88
4г / 5г	Me	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	208	100 / 40	90

В реакцию были введены тиadiaзолы, содержащие как алкильные, так и арильные заместители. Во всех случаях с высокими выходами были получены изомерные циклоаддукты 2–3, 4–5. Следует отметить, что все реакции протекают региоспецифично и стереоселективно. Однако, в случае тиadiaзолов, содержащих сильные электрооакцепторные заместители, например, 4-нитрофенильную группу, реакции не происходит и нами были выделены только исходные вещества.

Для установления стереохимии циклоаддуктов 2–5 нами были исследованы спектры ЯМР <sup>1</sup>H этих соединений, что позволило определить положение сульфониальной группы в соединениях 2–5 на основании значений КССВ системы АВХ протонов фрагмента –СН–СН<sub>2</sub>– пиримидинового кольца. Так, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединений 2, 4 наблюдается спин-спиновое взаимодействие экваториального водорода 5-Н с атомами водорода метиленовой группировки 6а-Н и 6б-Н с константами  $J = 0.9\text{--}1.9$  и  $7.5\text{--}7.9$  Гц, в спектрах же соединений 3, 5 присутствует большая КССВ ( $J = 11.7\text{--}12.6$  Гц), отвечающая акс-акс-взаимодействию, которое возможно только в случае аксиального расположения водорода 5-Н.





Общий вид молекулы **2a** с нумерацией атомов

Для окончательного подтверждения строения циклоаддуктов **2–5** нами был проведен рентгеноструктурный анализ 5-(фенилсульфонил)-7-(трифторметил)-6,7-дигидро-5H-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидин-7-ола (**2a**). Оказалось, что дигидропиримидиновый цикл в соединении **2a** находится в конформации конверта. Неоходимо отметить, что экваториальное расположение трифторметильной группы является выгодным со стерической точки зрения из-за ее высокой конформационной энергии [1]. Необычным оказалось то, что фенилсульфонильная группа имеет аксиальную ориентацию, что вероятно обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода гидроксигруппы и атомом кислорода сульфонильной группы. Сравнение химических сдвигов группы CF<sub>3</sub> в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединения **2a** и других циклоаддуктов **2–5** позволило установить экваториальное положение трифторметильной группы в последних.

Интересным является тот факт, что в случае метилсульфонильной группы содержание изомера **3, 5** с экваториально расположенной сульфонильной группой выше, чем в случае фенилсульфонилзамещенных циклоаддуктов, что, по-видимому, объясняется более стабильной водородной связью в соединениях **2, 4**. Кроме того, наблюдается увеличение содержания изомеров **3, 5** в смесях стереоизомеров соединений **2, 3, 4, 5** при повышении электроноакцепторности арильного заместителя в исходных тиадиазолах.

Таким образом, взаимодействие 2-амино-1,3,4-тиадиазолов с β-сульфонилвинилтрифторметилдиолами **1a, b** в ацетонитриле приводит к региоспецифичному и стереоселективному образованию CF<sub>3</sub>-содержащих 6,7-дигидро-5H-[1,3,4]тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидин-7-олов. Несомненными достоинствами синтеза являются простота проведения реакции, легкость выделения и практически количественные выходы целевых продуктов реакции.

## Характеристики синтезированных соединений\*

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Спектр ЯМР (CD <sub>3</sub> CN/CF <sub>3</sub> COOH), δ, м. д. (J, Гц)	
		С	Н	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
1	2	3	4	5	6
2a	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>39.31</u> 39.45	<u>2.59</u> 2.76	2.90 (1H, д, д, J = 7.5, 15.8, 6-H); 3.36 (1H, д, J = 15.8, 6-H); 6.05 (1H, д, J = 7.5, 5-H); 7.01 (1H, с, Ar); 7.71 (2H, т, Ar); 7.85 (1H, т, Ar); 7.93 (2H, д, Ar)	26.7, 73.6, 80.4 (κ, J = 34.3, COH); 124.0 (κ, J = 286.4, CF <sub>3</sub> ); 131.0, 131.4, 131.5, 137.6, 149.6, 169.5
3a				2.81 (1H, д, д, J = 11.9, 14.2, 6-H); 3.08 (1H, д, д, J = 5.7, 14.2, 6-H); 5.83 (1H, д, д, J = 5.7, 11.9, 5-H); 6.73 (1H, с, Ar); 7.70 (2H, т, Ar); 7.85 (1H, т, Ar); 8.10 (2H, д, Ar)	
4a	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>27.54</u> 27.72	<u>2.48</u> 2.66	2.88 (1H, д, д, J = 7.4, 15.9, 6-H); 3.20 (1H, д, J = 15.9, 6-H); 3.27 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.06 (1H, д, J = 7.4, 5-H); 7.19 (1H, с, Ar)	25.5, 42.3, 72.1, 80.3 (κ, J = 35.5, COH); 124.0 (κ, J = 286.7, CF <sub>3</sub> ); 150.1, 169.0
2b	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>41.22</u> 41.16	<u>3.11</u> 3.19	2.49 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.87 (1H, д, д, J = 7.5, 15.9, 6-H); 3.36 (1H, д, J = 15.9, 6-H); 6.01 (1H, д, J = 7.5, 5-H); 7.69 (2H, т, Ar); 7.85 (1H, т, Ar); 7.92 (2H, д, Ar)	16.4, 26.6, 73.6, 80.3 (κ, J = 34.1, COH); 124.0 (κ, J = 287.0, CF <sub>3</sub> ); 131.3, 131.4, 131.7, 137.3, 158.2, 169.4
3b				2.49 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.74 (1H, д, д, J = 11.7, 14.5, 6-H); 3.05 (1H, д, д, J = 5.7, 14.5, 6-H); 5.81 (1H, д, д, J = 5.7, 11.7, 5-H); 7.69 (2H, т, Ar); 7.85 (1H, т, Ar); 8.08 (2H, д, Ar)	
4b	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>30.16</u> 30.28	<u>3.13</u> 3.18	2.68 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.86 (1H, д, д, J = 7.5, 15.9, 6-H); 3.21 (1H, д, J = 15.9, 6-H); 3.26 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.03 (1H, д, J = 7.5, 5-H)	16.6, 25.6, 42.3, 72.0, 80.2 (κ, J = 35.4, COH); 123.9 (κ, J = 286.6, CF <sub>3</sub> ); 158.1, 169.2
2c	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>45.51</u> 45.60	<u>4.22</u> 4.30	1.23 (9H, с, 3CH <sub>3</sub> ); 2.88 (1H, д, д, J = 7.5, 15.7, 6-H); 3.40 (1H, д, J = 15.7, 6-H); 6.02 (1H, д, д, J = 7.5, 0.9, 5-H); 7.69 (2H, т, Ar); 7.84 (1H, т, Ar); 7.93 (2H, д, Ar)	26.4, 29.5, 37.8, 73.3, 80.0 (κ, J = 33.6, COH); 124.0 (κ, J = 285.8, CF <sub>3</sub> ); 131.3, 131.4, 131.6, 137.5, 158.0, 172.8
4c	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>36.64</u> 36.76	<u>4.40</u> 4.49	1.45 (9H, с, 3CH <sub>3</sub> ); 2.85 (1H, д, д, J = 7.7, 15.9, 6-H); 3.20 (1H, д, J = 15.9, 6-H); 3.26 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.01 (1H, д, д, J = 7.7, 1.5, 5-H)	26.6, 29.4, 38.9, 42.6, 72.0, 80.8 (κ, J = 35.7, COH); 124.1 (κ, J = 287.0, CF <sub>3</sub> ); 158.0, 169.8

5c				1.45 (9H, c, 3CH <sub>3</sub> ); 2.57 (1H, д, д, $J = 12.6, 13.9, 6\text{-H}$ ); 2.94 (1H, д, д, $J = 4.9, 13.9, 6\text{-H}$ ); 3.47 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.73 (1H, д, д, $J = 4.9, 12.6, 5\text{-H}$ )	
2d	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>48.29</u> 48.40	<u>3.36</u> 3.42	3.03 (1H, д, д, $J = 7.5, 15.6, 6\text{-H}$ ); 3.46 (1H, д, $J = 15.6, 6\text{-H}$ ); 3.80 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6.06 (1H, д, $J = 7.5, 5\text{-H}$ ); 6.94 (2H, д, Ar); 7.34 (2H, д, Ar); 7.62 (2H, т, Ar); 7.79 (1H, т, Ar); 7.89 (2H, д, Ar)	27.0, 58.8, 74.6, 81.1 ( $\kappa, J = 35.3, \text{COH}$ ); 117.0, 120.0, 124.4 ( $\kappa, J = 285.0, \text{CF}_3$ ); 126.7, 131.1, 131.7, 131.8, 138.0, 150.4, 166.6, 167.6
3d				2.82 (1H, уш. т, $J = 14.0, 6\text{-H}$ ); 3.15 (1H, д, д, $J = 4.8, 14.0, 6\text{-H}$ ); 3.80 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.81 (1H, д, д, $J = 4.8, 12.1, 5\text{-H}$ ); 7.12 (2H, д, Ar); 7.38 (2H, д, Ar); 7.67 (2H, т, Ar); 8.06 (1H, т, Ar); 8.42 (2H, д, Ar)	
4d	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>46.87</u> 47.01	<u>3.41</u> 3.45	2.95 (1H, д, д, $J = 7.6, 15.6, 6\text{-H}$ ); 3.28 (1H, д, $J = 15.6, 6\text{-H}$ ); 3.35 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.86 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6.13 (1H, уш. д, $J = 7.6, 5\text{-H}$ ); 7.07 (2H, д, Ar); 7.81 (2H, д, Ar)	24.7, 41.6, 55.5, 71.3, 79.3 ( $\kappa, J = 35.3, \text{COH}$ ); 115.7, 124.2 ( $\kappa, J = 286.5, \text{CF}_3$ ); 130.0, 131.9, 155.0, 166.0, 167.1
5d				2.66 (1H, уш. т, $J = 13.5, 6\text{-H}$ ); 3.01 (1H, д, д, $J = 4.6, 13.5, 6\text{-H}$ ); 3.58 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3.87 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.86 (1H, д, д, $J = 4.6, 12.2, 5\text{-H}$ ); 7.08 (2H, д, Ar); 7.78 (2H, д, Ar)	
2e	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>48.85</u> 48.97	<u>3.16</u> 3.20	3.03 (1H, д, д, $J = 7.5, 15.6, 6\text{-H}$ ); 3.46 (1H, д, $J = 15.6, 6\text{-H}$ ); 3.80 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 6.06 (1H, д, $J = 7.5, 5\text{-H}$ ); 6.94 (2H, д, Ar); 7.34 (2H, д, Ar); 7.62 (2H, т, Ar); 7.79 (1H, т, Ar); 7.89 (2H, д, Ar)	26.9, 74.5, 81.0 ( $\kappa, J = 35.4, \text{COH}$ ); 124.2 ( $\kappa, J = 286.1, \text{CF}_3$ ); 127.8, 129.1, 131.6, 131.7, 131.8, 135.8, 138.0, 138.1, 158.0, 169.1
3e				2.82 (1H, уш. т, $J = 14.0, 6\text{-H}$ ); 3.15 (1H, д, д, $J = 4.8, 14.0, 6\text{-H}$ ); 3.80 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.81 (1H, д, д, $J = 4.8, 12.1, 5\text{-H}$ ); 7.12 (2H, д, Ar); 7.38 (2H, д, Ar); 7.67 (2H, т, Ar); 8.06 (1H, т, Ar); 8.42 (2H, д, Ar)	
4e	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>41.14</u> 41.16	<u>3.13</u> 3.19	2.95 (1H, д, д, $J = 7.9, 15.8, 6\text{-H}$ ); 3.28 (1H, д, д, $J = 1.3, 15.8, 6\text{-H}$ ); 3.36 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.89 (1H, д, д, $J = 1.3, 7.9, 5\text{-H}$ ); 7.59 (2H, т, Ar); 7.68 (1H, т, Ar); 7.86 (2H, д, Ar)	25.8, 42.7, 72.6, 80.5 ( $\kappa, J = 35.2, \text{COH}$ ); 124.1 ( $\kappa, J = 286.4, \text{CF}_3$ ); 129.2, 131.5, 131.6, 135.6, 161.4, 167.6
5e				2.65 (1H, уш. т, $J = 13.9, 6\text{-H}$ ); 3.02 (1H, д, д, $J = 5.0, 13.9, 6\text{-H}$ ); 3.58 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 5.89 (1H, д, д, $J = 5.0, 12.6, \text{CH-5}$ ); 7.59 (2H, т, Ar); 7.68 (1H, т, Ar); 7.88 (2H, д, Ar)	26.2, 44.5, 71.4, 81.6 ( $\kappa, J = 35.2, \text{COH}$ ); 124.1 ( $\kappa, J = 286.5, \text{CF}_3$ ); 127.9, 130.8, 132.0, 135.6, 160.9, 168.7

1	2	3	4	5	6
2f	$C_{18}H_{13}ClF_3N_3O_3S_2$	<u>45.28</u> 45.43	<u>2.69</u> 2.75	2.99 (1H, д. д, $J = 7.6, 15.7, 6-H$ ); 3.44 (1H, д, $J = 15.7, 6-H$ ); 6.11 (1H, д. д, $J = 1.2, 7.6, 5-H$ ); 7.44 (2H, д, Ar); 7.52 (2H, д, Ar); 7.67 (2H, т, Ar); 7.85 (1H, т, Ar); 7.95 (2H, д, Ar)	26.7, 73.9, 80.6 ( $\kappa, J = 35.4, COH$ ); 124.2 ( $\kappa, J = 286.2, CF_3$ ); 125.8, 127.0, 129.9, 131.0, 131.1, 131.2, 131.7, 137.1, 156.9, 168.2
3f				2.84 (1H, д. д, $J = 12.4, 13.9, 6-H$ ); 3.16 (1H, д. д, $J = 4.7, 13.9, 6-H$ ); 5.96 (1H, д. д, $J = 4.7, 12.4, 5-H$ ); 7.44 (2H, д, Ar); 7.52 (2H, д, Ar); 7.73 (2H, т, Ar); 7.85 (1H, т, Ar); 8.10 (2H, д, Ar)	
4f	$C_{13}H_{11}ClF_3N_3O_3S_2$	<u>37.67</u> 37.73	<u>2.56</u> 2.68	2.94 (1H, д. д, $J = 7.5, 15.6, 6-H$ ); 3.27 (1H, уш. д, $J = 15.6, 6-H$ ); 3.34 (3H, с, $CH_3$ ); 6.14 (1H, д. д, $J = 1.9, 7.5, 5-H$ ); 7.60 (2H, д, Ar); 7.87 (2H, д, Ar)	25.8, 42.5, 72.2, 80.1 ( $\kappa, J = 35.5, COH$ ); 124.3 ( $\kappa, J = 286.1, CF_3$ ); 130.2, 131.1, 131.6, 140.9, 149.4, 166.7
5f				2.66 (1H, д. д, $J = 12.5, 14.0, 6-H$ ); 3.01 (1H, д. д, $J = 4.6, 14.0, 6-H$ ); 3.56 (3H, с, $CH_3$ ); 5.86 (1H, д. д, $J = 4.6, 12.5, 5-H$ ); 7.60 (2H, д, Ar); 7.85 (2H, д, Ar)	
2g	$C_{18}H_{12}Cl_2F_3N_3O_3S_2$	<u>42.29</u> 42.36	<u>2.33</u> 2.37	3.01 (1H, д. д, $J = 7.6, 15.8, 6-H$ ); 3.47 (1H, д, $J = 15.8, 6-H$ ); 6.14 (1H, уш. д, $J = 7.6, 5-H$ ); 7.28 (1H, д, Ar); 7.36 (1H, д, Ar); 7.60 (1H, с, Ar); 7.65 (2H, т, Ar); 7.80 (1H, т, Ar); 7.91 (2H, д, Ar)	27.6, 72.6, 81.6 ( $\kappa, J = 35.4, COH$ ); 124.4 ( $\kappa, J = 286.6, CF_3$ ); 128.0, 130.5, 131.8, 131.9, 132.0, 133.0, 133.4, 134.4, 135.6, 137.1, 156.9, 167.7
3g				2.83 (1H, д. д, $J = 12.5, 13.6, 6-H$ ); 3.16 (1H, д. д, $J = 5.0, 13.6, 6-H$ ); 5.96 (1H, д. д, $J = 5.0, 12.5, 5-H$ ); 7.32 (1H, д, Ar); 7.40 (1H, д, Ar); 7.57 (1H, с, Ar); 7.65 (2H, т, Ar); 7.80 (1H, т, Ar); 8.04 (2H, д, Ar)	
4g	$C_{13}H_{10}Cl_2F_3N_3O_3S_2$	<u>34.73</u> 34.83	<u>2.27</u> 2.25	2.95 (1H, д. д, $J = 7.6, 15.8, 6-H$ ); 3.30 (1H, уш. д, $J = 15.8, 6-H$ ); 3.33 (3H, с, $CH_3$ ); 6.18 (1H, уш. д, $J = 7.6, 5-H$ ); 7.50 (1H, д, Ar); 7.65 (1H, с, Ar); 8.02 (1H, д, Ar)	25.7, 42.4, 72.5, 80.2 ( $\kappa, J = 35.3, COH$ ); 124.0 ( $\kappa, J = 286.5, CF_3$ ); 125.8, 130.3, 132.4, 132.9, 133.6, 141.6, 156.9, 167.5
5g				2.66 (1H, уш. т, $J = 13.9, 6-H$ ); 3.01 (1H, д. д, $J = 4.7, 13.9, 6-H$ ); 3.53 (3H, с, $CH_3$ ); 5.87 (1H, д. д, $J = 4.7, 12.5, 5-H$ ); 7.50 (1H, д, Ar); 7.65 (1H, с, Ar); 7.92 (1H, д, Ar)	

\* ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1100–1300 ( $CF_3$ ), 1370–1385 ( $SO_2$ ), 3100–3400 (OH)

Основные длины связей  $d$  и валентные углы  $\omega$  в соединении 2а

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
S(1)–O(1)	1.424(3)	O(1)–S(1)–O(2)	120.8(2)
S(1)–O(2)	1.426(3)	O(1)–S(1)–C(6)	108.44(18)
S(1)–C(6)	1.748(3)	O(2)–S(1)–C(6)	107.8(2)
S(1)–C(5)	1.830(3)	O(1)–S(1)–C(5)	105.31(18)
S(2)–C(1)	1.729(4)	O(2)–S(1)–C(5)	108.54(17)
S(2)–C(2)	1.748(3)	C(6)–S(1)–C(5)	104.88(14)
F(1)–C(12)	1.335(4)	C(1)–S(2)–C(2)	89.00(16)
F(2)–C(12)	1.330(4)	C(2)–N(1)–N(2)	117.9(2)
F(3)–C(12)	1.334(4)	C(2)–N(1)–C(5)	121.7(2)
O(3)–C(3)	1.403(4)	N(2)–N(1)–C(5)	120.3(2)
N(1)–C(2)	1.367(4)	C(1)–N(2)–N(1)	109.2(3)
N(1)–N(2)	1.380(4)	C(2)–N(3)–C(3)	116.5(2)
N(1)–C(5)	1.427(4)	N(2)–C(1)–S(2)	116.8(3)
N(2)–C(1)	1.270(4)	N(3)–C(2)–N(1)	128.5(3)
N(3)–C(2)	1.282(4)	N(3)–C(2)–S(2)	124.4(2)
N(3)–C(3)	1.456(4)	N(1)–C(2)–S(2)	107.1(2)
C(3)–C(12)	1.523(5)	O(3)–C(3)–N(3)	110.9(2)
C(3)–C(4)	1.529(4)	O(3)–C(3)–C(12)	107.3(2)
C(4)–C(5)	1.522(5)	N(3)–C(3)–C(12)	106.4(3)
C(6)–C(11)	1.364(6)	O(3)–C(3)–C(4)	108.9(3)
C(6)–C(7)	1.383(5)	N(3)–C(3)–C(4)	114.7(3)
C(7)–C(8)	1.367(7)	C(12)–C(3)–C(4)	108.4(3)
C(8)–C(9)	1.366(9)	C(5)–C(4)–C(3)	113.9(3)
C(9)–C(10)	1.351(9)	N(1)–C(5)–C(4)	108.8(2)
C(10)–C(11)	1.395(8)	N(1)–C(5)–S(1)	110.6(2)
		C(4)–C(5)–S(1)	113.8(2)
		C(11)–C(6)–C(7)	121.5(4)
		C(11)–C(6)–S(1)	119.0(3)
		C(7)–C(6)–S(1)	119.4(3)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Varian VXR-400 (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CD}_3\text{CN/TFA}$  (95/5), внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ анализ проводили на пластинах Silufol UV-254, проявление в подкисленном растворе  $\text{KMnO}_4$  и параами иода.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 2а с линейными размерами  $0.62 \times 0.48 \times 0.31$  мм проводили при комнатной температуре на дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\theta/2\theta$ -сканирование, диапазон  $\theta = 2.15\text{--}24.95^\circ$ , сегмент сферы  $0 \leq h \leq 8$ ,  $0 \leq k \leq 26$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ ). Всего было собрано 1870 отражений, из которых 1736 являются симметрически независимыми ( $R$ -фактор усреднения 0.0238). Кристаллы соединения 2а моноклинные,  $a = 8.160(2)$ ,  $b = 22.729(5)$ ,  $c = 18.945(4)$  Å,  $\beta = 90.56(3)$ ,  $V = 3513.5(14)$  Å<sup>3</sup>,  $M = 365.35$ ,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.381$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $C2/c$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным

методом наименьших квадратов (1736 отражений с  $I > 2\sigma$ , 253 параметра) до значений  $R = 0.0037$ ,  $R_w = 0.103$ . Атомы водорода в изотропном приближении были выявлены в разностном синтезе электронной плотности. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке кристаллографических данных (запись CCDC 161489).

**Общая методика синтеза гетероциклических соединений 2–5.** К раствору 1 ммоль сульфона **1a,b** в 5 мл ацетонитрила при комнатной температуре добавляют 1 ммоль соответствующего 2-амин-1,3,4-тиадиазола, растворенного в минимальном количестве ацетонитрила. Протекание реакции контролируют методом ТСХ. Образовавшиеся 6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазола[3,2-а]пиримидин-7-олы **2–5** отфильтровывают и промывают ацетонитрилом (3•1 мл).

*Авторы выражают благодарность В. К. Бельскому за проведение рентгеноструктурного анализа.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32760а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. К. Пордели, В. А. Чуйгук, *Укр. хим. журн.*, **38**, 1045 (1972).
2. В. А. Чуйгук, А. Б. Драпайло, *Укр. хим. журн.*, **51**, 96 (1985).
3. Н. Hartmann, *Z. Chem.*, **11**, 460 (1971).
4. М. К. Пордели, В. В. Оксанич, В. А. Чуйгук, *ХТС*, 285 (1973).
5. Т. Okabe, E. Tanigushi, K. Maekawa, *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, **17**, No. 2, 195 (1973).
6. A. L. Krasovsky, V. G. Nenajdenko, Elizabeth S. Balenkova, *Tetrahedron*, **57**, 201 (2001).
7. V. G. Nenajdenko, A. L. Krasovsky, M. L. Lebedev, E. S. Balenkova, *Synlett*, **12**, 1349 (1997).
8. А. Л. Красовский, В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова, *Изв. АН, Сер. хим.*, **8**, 1294 (2001).
9. A. L. Krasovsky, A. S. Hartuliary, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Synthesis*, in press.
10. A. L. Krasovsky, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Synthesis*, in press.
11. R. Balicki, *Pol. J. Chem.*, **55**, 1995 (1981).
12. M. Schlosser, D. Michel, *Tetrahedron*, **52**, 99 (1996).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва  
e-mail: Nen@acylium.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 06.09.2001