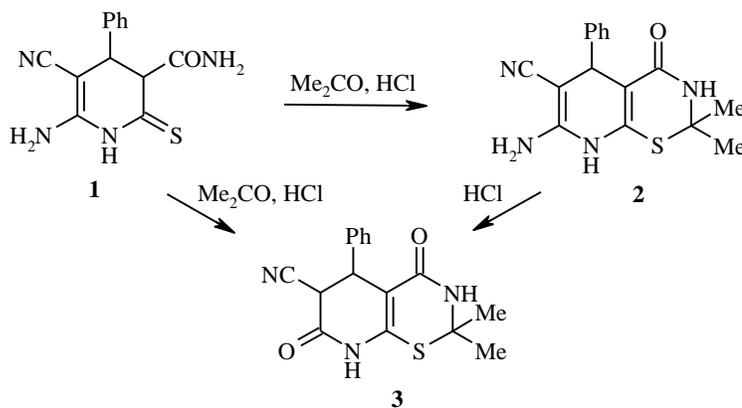


2,3,5,8-ТЕТРАГИДРОПИРИДО[3,2-*e*]-1,3-ТИАЗИНЫ

Ключевые слова: 1,4-дигидропиридин-2-тион, 1,3-тиазино[2,3-*e*]пиридин.

Недавно нами описан эффективный способ получения 7Н-2,3-дигидро-тиазоло[3,2-*a*]пиридинов, заключающийся в конденсации бензилиденмалононитрила, тиокарбамоилацетамида, пиперидина и α -галогенкетона [1]. Для доказательства механизма этой реакции синтезированы промежуточные 6-амино-3-карбамоил-4-фенил-5-циано-1,4-дигидропиридин-2-тионаты. Действием на них α -галогенкетонов с выходами, близкими к количественным, получены упомянутые тиазоло[3,2-*a*]пиридины. Подкислением тиолатов раствором HCl в этаноле получены 1,4-дигидропиридин-2-тионы типа **1** [2].



Нами найдено, что при кратковременном нагревании до растворения смеси тиона **1** и двукратного избытка соляной кислоты в ацетоне и последующей нейтрализации с 29% выходом образуется 7-амино-2,2-диметил-4-оксо-5-фенил-6-циано-2,3,5,8-тетрагидропиридо[3,2-*e*]-1,3-тиазин (**2**), а в случае 5-минутного нагревания с десятикратным избытком соляной кислоты в ацетоне основным продуктом реакции (выход 28%) является 2,2-диметил-4,7-диоксо-5-фенил-6-циано-6Н-2,3,5,8-тетрагидропиридо[3,2-*e*]-1,3-тиазин (**3**). Соединение **2** с выходом 52% превращено в **3**. Более жесткая обработка **1** соляной кислотой ведет к расщеплению 1,4-дигидропиридин-2-тиона **1** и образованию неразделимой смеси.

Таким образом, впервые получены 2,3,5,8-тетрагидропиридо[3,2-*e*]-1,3-тиазины.

7-Амино-2,2-диметил-4-оксо-5-фенил-6-циано-2,3,5,8-тетрагидропиридо[3,2-*e*]-1,3-тиазин (2). Выход 29%. Т. пл. 250–252 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3365, 3312, 3210 (NH, NH₂); 2174 (C≡N); 1636 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д.: 1.40 и 1.60 [6H, с и с, 2-(Me)₂]; 4.78 (1H, с, 5-H); 6.07 (2H, с, 7-NH₂); 7.0–7.3 (5H, м, 5-C₆H₅); 8.32 (1H, с, 3-NH); 9.55 (1H, с, 8-NH). Найдено, %: С 61.20; Н 5.19; N 17.60; S 10.35. C₁₆H₁₆N₄OS. Вычислено, %: С 61.52; Н 5.16; N 17.93; S 10.26.

2,2-Диметил-4,7-диоксо-5-фенил-6-циано-6Н-2,3,5,8-тетрагидропиридо[3,2-*e*]-1,3-тиазин (3). Выход 28%. Т. пл. 244–246 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3314, 3206 (NH); 2260 (C≡N); 1628, 1722 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д., *J*, Гц: 1.60 и 1.67 [6H, с и с, 2-(Me)₂]; 4.50 (1H, д, *J* = 7.22, 6-H); 4.72 (1H, д, *J* = 7.22, 5-H); 6.43 (1H, уш. с, 3-NH); 7.3–7.4 (5H, м, 5-C₆H₅); 8.81 (1H, уш. с, 8-NH). Найдено, %: С 60.92; Н 4.90; N 13.58; S 10.33. C₁₆H₁₅N₃O₂S. Вычислено, %: С 61.22; Н 4.82; N 13.58; S 10.23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Krauze, J. Popelis, G. Duburs, *Tetrahedron*, **54**, 9161 (1998).
2. A. Krauze, J. Popelis, G. Duburs, *Het. Commun.*, **3**, 515 (1997).

А. Краузе, Г. Дубурс

e-mail: krauze@osi.lv

XFC. – 2001. – № 3. – С. 404