

Соединение Па ($C_8H_{10}N_4O_2S$). $T_{пл}$ 115...116 °С (хлороформ—гексан, 1 : 2). ИК спектр (тонкий слой): 1719 (C=O), 1590^{-1} (C=N). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,2 (3H, т, CH_3); 2,6 (3H, к, CH_3); 4,05 (2H, с, CH_2); 4,13 (2H, к, CH_2) м. д. Выход 50%.

Соединение Пб ($C_{19}H_{12}N_4O_2S$). $T_{пл}$ 46...47 °С (хлороформ—гексан, 1 : 3). ИК спектр (тонкий слой): 1720 (C=O), 1590 см^{-1} (C=N). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,15 (3H, т, CH_3); 1,22 (3H, т, CH_3); 2,9 (2H, к, CH_2); 3,95 (2H, с, CH_2); 4,1 м. д. (2H, к, CH_2). Выход 62%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scheithauer S., Mayer R. // Chem. Ber. — 1967. — Bd 100. — S. 1413.
2. Barnikow G., Strickmann G. // Chem. Ber. — 1967. — Bd 100. — S. 1661.
3. Шукуров С. Ш., Кукиев М. А., Насыров И. М., Караханов Р. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 5. — С. 1222.

М. А. Кукиев, С. Ш. Шукуров

Институт химии им. В. И. Никитина
АН Республики Таджикистан, Душанбе 734063

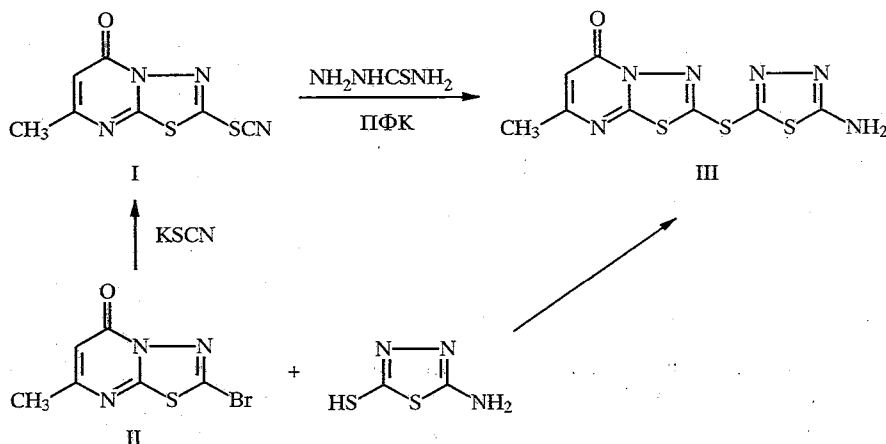
Поступило в редакцию 30.06.93

ХГС. — 1994. — № 1. — С. 137.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 7-МЕТИЛ-5-ОКСО-2-ТИОЦИАНАТО-5Н-1,3,4-ТИАДИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Известно, что при взаимодействии тиосемикарбазида с алкил(арил)тиоцианатами образуются 2-амино-5-алкил(арил)тио-1,3,4-тиадиазолы [1]. В то же время замечено, что тиоциановые эфиры гетероциклов, например 2-тиоцианатобензотиазол, ведут себя аномально и в среде кипящего метанола трансформируются в изомерные изотиоцианаты [2].

По нашим данным, в среде ПФК 7-метил-5-оксо-2-тиоцианато-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидин (I), полученный из 2-бром-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидина (II) и тиоцианата калия, не изомеризуется, а реагирует с тиосемикарбазидом при 90...100 °С с образованием 2-(2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-ил)тио-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-*a*]пиримидина (III).



Встречный синтез продукта III осуществлен взаимодействием соединения II с 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазолом.

Данные элементного анализа соединений I, III соответствуют расчетным.

Соединение I ($C_7H_4N_4OS_2$). Смесь 0,03 моль тиоцианата калия и 0,02 моль II [3] в 25 мл 50% водного спирта перемешивают 5...6 ч при 40...50 °С. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. $T_{пл}$ 255...256 °С (диоксан—вода, 1 : 1). ИК спектр (тонкий слой): 1670 ($C=O$), 1510 ($C=N$), 2070 cm^{-1} (SCN). Спектр ПМР (ДМСО): 6,00 (H, с, CH), 2,35 м. д. (3H, с, CH_3). Выход 89%.

Соединение III ($C_8H_6N_6OS_3$). А. Растворяют 0,02 моль тиосемикарбазида в 15...20 г ПФК при нагревании и в раствор порциями вносят 0,02 моль I. Реакционную массу перемешивают 3...4 ч при 90...100 °С, далее охлаждают, разбавляют 100 мл воды и добавляют 40% NaOH до pH 5...7. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. $T_{пл}$ 239...240 °С (диоксан—вода, 5 : 1). ИК спектр (тонкий слой): 1680 ($C=O$), 1509, 1568 ($C=N$), 3280 cm^{-1} (NH). Спектр ПМР (ДМСО): 7,87 (2H, с, NH_2), 6,17 (H, с, CH), 2,17 м. д. (3H, с, CH_3). Выход 61%.

Б. Смесь 0,011 моль 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола и 0,011 моль NaOH в 20 мл 50% водного спирта перемешивают 0,5 ч и добавляют 0,01 моль II. После перемешивания в течение 3...4 ч осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. $T_{пл}$ 239...240 °С. Выход 93%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шукуров С. Ш., Куканиев М. А. // ХГС. — 1992. — № 8. — С. 1148.
2. Реакции и методы исследования органических соединений. — М.: Госхимиздат, 1959. — Т. 8. — С. 32.
3. А. с. 1648068 / Шукуров С. Ш., Насыров И. М., Куканиев М. А., Скотникова Л. П., Артыкова Д. А., Гальперина М. Н., Хайдаров К. Х. // Б. И. — 1991. — № 17. — С. 270.

С. Ш. Шукуров, М. А. Куканиев, Б. М. Бобогарибов,
С. С. Сабилов

Институт химии им. В. И. Никитина
АН Республики Таджикистан, Душанбе 734063

Поступило в редакцию 30.06.93

Таджикский государственный медицинский
университет им. Абуали ибн Сино,
Душанбе 734003

ХГС. — 1994. — № 1. — С. 138.

О РЕАКЦИИ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИН-2(3H)-ТИОНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

Впервые проведена реакция 1,4-дигидропиридин-2(3H)-тиона, имеющего несколько нуклеофильных центров, с эпихлоргидрином, содержащим лабильную связь sp^3 —углерод—кислород, с целью получения производных 2-диоксипропилтио-1,4-дигидропиридина для синтеза миметиков глицидпроизводных 1,4-дигидропиридинов.

Нами установлено, что первичная реакция 6-метил-4-фенил-5-ацетил-3-циано-1,4-дигидропиридин-2(3H)-тиона (I) [1] с эпихлоргидрином протекает исключительно по атому серы.

В случае проведения этой реакции в метаноле при комнатной температуре в присутствии бикарбоната натрия, используя эквимольное соотношение реагентов, после отделения осадков, их промывания водой и очистки на колонке, заполненной силикагелем марки 40/100, элюируя 1...5% метанолом в дихлорметане, получают 2-(1-хлор-2-окси-3-пропил)тио-1,4-дигидропиридин (II) с выходом 41,3%. Применение вместо бикарбоната натрия более сильных оснований — гидроксида калия или метилата натрия — обеспечивает получение 3-окси-(2H)3,4,5,8-тетрагидро-2-азиано[3,2-*a*]пиридина (III) (выход соответственно 50 и 59%). Соединение II в присутствии метилата натрия легко циклизуется (внутримолекулярно алкилируется) при комнатной температуре с выходом