

- Science Ser. / Ed. R. Zana and J. Xia. -New York; Basel: Marcel Dekker Inc., 2004.
5. Qin-Hui P., Rong-Rong Z., Ge-Li K. et al. // J. Disp. Sci. Tech. -2006. -P. 671—675.
6. Bhattacharya S., Rumar V.P. // J. Org. Chem. -2004. -69. -P. 559—562.
7. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. -М.: Высш. шк., 1975.
8. Zana R., Benraou M., Rueff R. // Langmuir. -1991. -7. -P. 1072—1075.
9. Zhao J, Christian S.D., Fung B.M. // J. Phys. Chem. B. -1998. -102. -P. 7613—7618.
10. Graciani M., Munoz M., Rodriguez A., Moya M.L. // Langmuir. -2005. -21. -P. 3303—3307.
11. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. -2006. -5. -P. 381—390.
12. Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1965. -Т. 3. -С. 709.
13. Sharma K.S., Hassan P.A., Rakshit A.K. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2006. -289. -P. 17—24.

Институт физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 21.12.2009

УДК 547.789.1 + 547.239.1 + 547.859.1

О.В. Кушнір, І.Ф. Цимбал, М.В. Вовк

НОВИЙ СИНТЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ТІАЗОЛО[3,2-*c*]ПІРИМІДИНУ

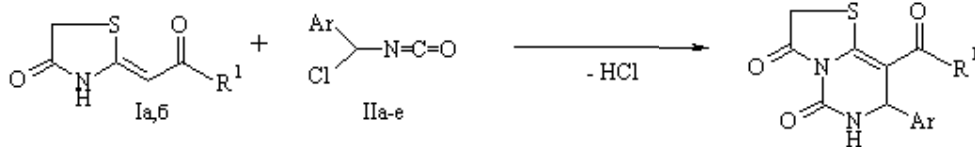
Циклоконденсацією активованих 4-оксо-2-алкілідентіазолідинів з 1-хлоробензилізоціанатами синтезовано нові функціональні похідні частково гідрованих тіазоло[3,2-*c*]піримідинів.

ВСТУП. Конденсована система тіазоло[3,2-*d*]піримідину на даний час достатньо вивчена [1—5], що значною мірою обумовлено як використанням її похідних у ролі ключових інтермедіатів при отриманні планарного “повністю ароматизованого” тіадіазациклазину [2, 4], так і здатністю інгібувати циклічну фосфородіестеразу [6]. Натомість її структурні аналоги – похідні тіазоло[3,2-*c*]піримідину — практично не досліджені, хоча можуть бути цікавими об'єктами для фармакологічного скринінгу. У літературі [7] є тільки одне повідомлення, в якому описано синтез деяких їх представників конденсацією 4-тіоурацилів з естерами α -бромокарбонових кислот.

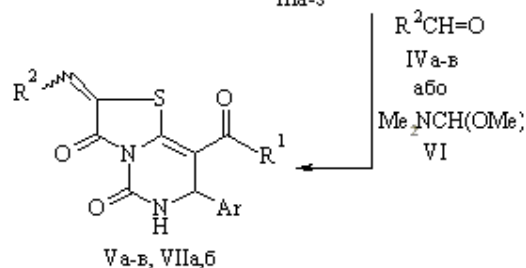
Нами розроблено альтернативний варіант одержання такого роду сполук, суть якого зводиться до піримідоанелювання тіазолідинового циклу. В ролі синтез-блоків для цієї цілі запропоновані 1-хлоробензилізоціанати, що, як раніше було встановлено [8—11], можуть виступати еквівалентом азаалільного синтона $[C-N=C]^{2+}$. Як бінуклеофільні реагенти були вибрані похідні тіазолідину з активованою екзоциклічною алкіліденовою групою, що є синтетичним еквівалентом енамінного синтона $[N-C=C]^{2-}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. На прикладах взаємодії доступних [12, 13] метил 2-(4-оксо-1,3-тіазолідин-2-іліден)ацетату (I а) та 2,2-диметил-2-оксобутиліден-1,3-тіазолідин-4-ону (I б) із 1-хлоробензилізоціанатами (II а–е) показано, що нагрівання реагентів у розчині дихлорометану впродовж 4—6 год приводить до утворення нових похідних частково гідрованих 5-оксо-7-арил-5Н-[1,3]тіазоло[3,2-*c*]піримідинів (III а–з). Висока селективність процесу є свідченням того, що реакція, найімовірніше, здійснюється через стадію первинного утворення продуктів С-алкілювання [10] з наступним карбамоїлюванням ендациклічного тіазолідинового атома азоту. Окрім цього, особливість перетворення полягає в тому, що на відміну від раніше розглянутих циклоконденсацій за участю енамінного атома азоту, в ньому об'єктом циклізації є низько-нуклеофільний енамідний атом азоту.

Метиленова група в положенні 2 біциклічної системи (III), аналогічно до положення 5 тіазолідин-4-онового циклу [14], проявляє виражені СН-кислотні властивості. З урахуванням того, що для пошуку нових біологічно активних речовин в ряду 4-тіазолідонів ефективною є реакція



I: R¹ = MeO (а), *тrem*-Bu (б); II: Ar = Ph (а), 2-FC₆H₄ (б), 3-BrC₆H₄ (в), 3-NO₂C₆H₄ (г), 4-NO₂C₆H₄ (д), 3,4-Cl₂C₆H₃ (е); III: R¹ = MeO, Ar = Ph (а), 2-FC₆H₄ (б), 3-NO₂C₆H₄ (в), 4-NO₂C₆H₄ (г), 3,4-Cl₂C₆H₃ (д); R¹ = *тrem*-Bu, Ar = 2-FC₆H₄ (е), 3-BrC₆H₄ (е), 3-NO₂C₆H₄ (ж), 3,4-Cl₂C₆H₃ (з); IV: R² = Ph (а), 2-фурил (б), 2-піридил (в); V: R¹=MeO, Ar=Ph; R²=Ph (а); 2-піридил (б); R¹=*тrem*-Bu, Ar=3,4-Cl₂C₆H₃, R²=2-фурил (в); VII: R¹=MeO, Ar=4-NO₂C₆H₄, R²=Me₂N (а); R¹=*тrem*-Bu, Ar=3,4-Cl₂C₆H₃, R²=Me₂N (б).



Кньовенагеля з карбонільними сполуками [15], нами досліджена взаємодія тiazолопіримідинів III а,з з альдегідами (IV а–в). Встановлено, що їх нагрівання в киплячому етанолі в присутності триетиламіну супроводжується утворенням з високими виходами 2-арил(гетерил)іденпохідних (V а–в). В свою чергу реакція сполук III г,з з іншим електрофільним реагентом — диметилацеталем N,N-диметилформаміду (VI) здійснюється при кімнатній температурі в розчині ДМФА і приводить до 2-диметиламіноетилен тiazоло[3,2-с]піримідинів (VII а,б) (схема).

Сполуки III а–з — високоплавкі кристалічні речовини, будова і склад яких встановлені комплексним фізико-хімічним дослідженням (табл. 1, 2). Зокрема, утворення дигідропіримідинового циклу фіксується в спектрах ЯМР ¹H дублетами H⁷ (5.20–5.94 м.ч.) та NH (8.56–9.03 м.ч.) протонів із КССВ 2.4–5.0 Гц. Наявність в положенні 7 біциклу асиметричного центру спричиняє нееквівалентність протонів метиленової групи тiazолідинового ядра, внаслідок чого вони прописуються дублетами АВ системи в діапазонах 3.74–3.87 та 3.87–3.96 м.ч. з КССВ 18–24 Гц. У спектрах ЯМР ¹³C типові для гідропіримідинового циклу [9] сигнали атома С⁵ знаходяться в області 145–149, атома С⁷ — в області 47–52 м.ч. У спектрах ЯМР ¹H похідних сполук V а–в та VII а,б відсутні сигнали тiazолідинової метиленової групи, натомість наявні сигнали екзоциклічної групи

Т а б л и ц я 1

Метил 3,5-діоксо-7-арил-2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]тiazоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилати III а–д та 7-арил-8-(2,2-диметилпропаноїл)-6,7-дигідро-5H-[1,3]тiazоло[3,2-с]піримідин-3,5(2H)-діони III е–з

Сполука	Вихід, %	T _{топл} , °C	Формула	Знайдено розраховано			M ⁺
				C	H	N	
III а	61	217–219	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	55.49	4.14	9.04	305.0
				55.25	3.97	9.21	
б	58	223–225	C ₁₄ H ₁₁ FN ₂ O ₄ S	51.92	3.48	8.88	323.0
				52.17	3.44	8.69	
в	73	252–254	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆ S	47.87	3.30	12.24	350.0
				48.14	3.17	12.03	
г	70	259–261	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆ S	48.45	3.05	11.88	350.0
				48.14	3.17	12.03	
д	66	172–173	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	44.77	2.84	7.29	374.0
				45.05	2.70	7.51	
е	48	212–213	C ₁₇ H ₁₇ FN ₂ O ₃ S	58.46	4.80	8.27	349.0
				58.61	4.92	8.04	
є	41	247–249	C ₁₇ H ₁₇ BrN ₂ O ₃ S	50.11	4.31	6.66	409.0
				49.89	4.19	6.84	
ж	67	215–217	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	54.55	4.39	11.00	376.0
				54.39	4.56	11.19	
з	50	222–224	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	51.43	4.18	6.76	400.0
				51.14	4.04	7.02	

CH= в області 7.30–7.53 м.ч.

Для більш тонкого з'ясування структури сполук III а–з у різних агрегатних станах нами були детально вивчені їх ІЧ-спектри в таблетках KBr та в розчині CH₂Cl₂ (табл. 3). Як видно з таблиці, частоти поглинань групи C=O піримідинового циклу і в твердому стані, і в розчині дуже близькі, що є свідченням того, що вони не беруть участі в

Т а б л и ц я 2

Спектри ЯМР сполук III а–з

Сполука	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., J , Гц	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.
III а	3.62 с (3H, MeO), 3.86 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.94 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.20 д (H^7 , $J=3.5$), 7.27–7.40 м ($5\text{H}_{\text{аром}}$), 8.63 д (1H, NH, $J=3.5$)	32.10(CH_2), 51.50 (C^7), 54.01 (MeO), 99.87 (C^8), 126.59, 127.85, 128.67, 142.79 (C_{Ar}), 146.19 (C^5), 150.29 (C^{8a}), 164.71 (O=C=O), 169.36 (C^3)
б	3.59 с (3H, MeO), 3.87 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.92 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.45 д (H^7 , $J=3.0$), 7.12–7.39 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 8.56 д (1H, NH, $J=3.0$)	31.92(CH_2), 49.07 (C^7), 51.51 (MeO), 99.27 (C^8), 115.78, 124.69, 129.29, 129.54, 130.00 (C_{Ar}), 145.96 (C^5), 150.68 (C^{8a}), 159.70 д (C–F, $J=246.5$), 164.54 (O=C=O), 169.22 (C^3)
в	3.60 с (3H, MeO), 3.84 д (1H, H_A , $J=24.0$), 3.91 д (1H, H_B , $J=24.0$), 5.37 д (H^7 , $J=3.3$), 7.65 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.5$), 7.75 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.8$), 8.12–8.16 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.69 д (1H, NH, $J=3.3$)	32.16(CH_2), 51.60 (C^7), 53.67 (MeO), 99.47 (C^8), 121.61, 122.90, 130.37, 133.57, 144.93, 145.84 (C_{Ar}), 147.87 (C^5), 151.46 (C^{8a}), 164.54 (O=C=O), 169.31 (C^3)
г	3.56 с (3H, MeO), 3.88 д (1H, H_A , $J=18.0$), 3.96 д (1H, H_B , $J=18.0$), 5.36 д (H^7 , $J=2.5$), 7.60 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.5$), 8.22 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.5$), 8.74 д (1H, NH, $J=2.5$)	32.17(CH_2), 51.63 (C^7), 53.66 (MeO), 98.55 (C^8), 123.88, 128.27, 145.88, 147.07 (C_{Ar}), 149.86 (C^5), 151.38 (C^{8a}), 164.50 (O=C=O), 169.31 (C^3)
д	3.59 с (3H, MeO), 3.85 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.95 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.24 д (H^7 , $J=2.5$), 7.31 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.5$), 7.56 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.62 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.5$), 8.61 д (1H, NH, $J=2.5$)	32.18(CH_2), 51.58 (C^7), 53.22 (MeO), 98.40 (C^8), 127.25, 128.95, 130.49, 130.83, 131.33, 143.82, (C_{Ar}), 145.47 (C^5), 151.27 (C^{8a}), 164.54 (O=C=O), 169.30 (C^3)
е	1.06 с (9H, <i>трет</i> -Bu), 3.81 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.88 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.94 д (H^7 , $J=2.4$), 7.10–7.39 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 8.93 д (1H, NH, $J=2.4$)	26.73 (3CH_3), 32.10 (CH_2), 43.07 (<i>трет</i> -C), 47.16 (C^7), 106.03 (C^8), 115.92, 125.10, 127.65, 128.56, 130.65 (C_{Ar}), 146.80 (C^5), 154.58 (C^{8a}), 159.06 д (C–F, $J=244.8$), 170.06 (C^3), 200.11 (<i>трет</i> -Bu–C=O)
є	1.07 с (9H, <i>тре</i> -Bu), 3.77 д (1H, H_A , $J=18.0$), 3.88 д (1H, H_B , $J=18.0$), 5.70 д (H^7 , $J=5.0$), 7.17–7.49 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 8.98 д (1H, NH, $J=5.0$)	26.94 (3CH_3), 31.98 (CH_2), 43.15 (<i>трет</i> -C), 52.16 (C^7), 106.40 (C^8), 122.10, 125.29, 129.69, 130.94, 131.06, 144.69 (C_{Ar}), 146.69 (C^5), 154.24 (C^{8a}), 170.04 (C^3), 200.34 (<i>трет</i> -Bu–C=O)
ж	1.08 с (9H, <i>трет</i> -Bu), 3.76 д (1H, H_A , $J=16.5$), 3.89 д (1H, H_B , $J=16.5$), 5.85 д (H^7 , $J=3.5$), 7.61–7.68 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.05–8.20 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 9.03 д (1H, NH, $J=3.5$)	26.94 (3CH_3), 31.99(CH_2), 43.17 (<i>трет</i> -C), 52.09 (C^7), 106.07 (C^8), 121.73, 123.01, 130.58, 132.82, 144.47, 146.76 (C_{Ar}), 148.11 (C^5), 154.77 (C^{8a}), 169.98 (C^3), 200.26 (<i>трет</i> -Bu–C=O)
з	1.07 с (9H, <i>трет</i> -Bu), 3.74 д (1H, H_A , $J=18.0$), 3.87 д (1H, H_B , $J=18.0$), 5.70 д (H^7 , $J=4.0$), 7.16 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.5$), 7.52 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.58 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.5$), 8.89 д (1H, NH, $J=4.0$)	26.98 (3CH_3), 32.07(CH_2), 43.21 (<i>трет</i> -C), 51.86 (C^7), 106.02 (C^8), 126.70, 129.02, 130.83, 131.17, 131.58, 143.07 (C_{Ar}), 146.80 (C^5), 154.74 (C^{8a}), 170.08 (C^3), 200.29 (<i>трет</i> -Bu–C=O)

утворенні асоціатів. Найбільш істотні спектральні зміни стосуються поглинання групи N–H піримідинового ядра та екзоциклічної карбонільної групи $\text{R}^1\text{–C=O}$. При цьому частота поглинання $\nu_{\text{ac}}(\text{NH})$ знаходиться в області 3140–3305 cm^{-1} і залежить від арильного замісника в положенні 7 гетероциклічної системи. В розчині смуга поглинання вільної NH-групи $\nu_{\text{мон}}(\text{NH})$ прописується у вузькій частотній ділянці 3400–3410 cm^{-1} . Смуги поглинання групи $\text{R}^1\text{–C=O}$ у твердому стані про-

являються в діапазонах $\nu_{\text{ac}}(\text{C=O})$ 1700–1710 (III а–д) та 1708–1715 cm^{-1} (III е–з) і відповідно в розчині в діапазонах $\nu_{\text{мон}}(\text{C=O})$ 1718–1721 та 1722–1725 cm^{-1} . Отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що сполуки III а–з у твердому стані асоційовані в димери з міжмолекулярним водневим зв'язком $\text{R}^1\text{–C=O}\cdots\text{HN}$.

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20 в таблетках KBr та розчинах CH_2Cl_2 . Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C в ДМСО- d_6 виміряні на

Т а б л и ц я 3

ІЧ-спектри сполук III а–з

Сполука	Таблетка КВг				Розчин CH ₂ Cl ₂			
	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (піримідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(C=O)}}$ (R ¹ -C=O)	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (тіазолідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(NH)}}$	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (піримідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(C=O)}}$ (R ¹ -C=O)	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (тіазолідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(NH)}}$
III а	1691	1702	1784	3135, 3235	1692	1719	1783	3400
б	1685	1712	1772	3140, 3230	1693	1720	1785	3403
в	1692	1700	1780	3273	1696	1722	1789	3400
г	1680	1710	1779	3305	1696	1723	1789	3405
д	1687	1700	1772	3280	1693	1718	1786	3403
е	1710	1715	1787	3315	1718	1725	1787	3410
є	1708	1710	1783	3300	1715	1723	1790	3410
ж	1700	1708	1780	3340	1712	1723	1789	3405
з	1706	1713	1787	3305	1713	1722	1788	3404

приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SC-XAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

Метил 3,5-діоксо-7-арил-2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилати (III а–д) та 7-арил-8-(2,2-диметилпропанойл)-6,7-дигідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-3,5(2H)-діони (III е–з). До суспензії 5 ммоль тіазолідинону (I а,б) в 20 мл дихлорометану додавали 5 ммоль 1-хлоробензилізоціанату (II а–е) і кип'ятили впродовж 4—6 год. Утворений осад охолоджували, відфільтровували і кристалізували з етанолу.

2-Арил(гетерил)ліденохідні тіазоло[3,2-с]піримідинів (V а–в). До суспензії 2 ммоль тіазолопіримідинону (II а,з) у 10 мл абсолютного етанолу додавали 2 ммоль альдегіду (IV а–в), 0.1 г (1 ммоль) триетиламіну і нагрівали при кип'ятінні впродовж 4 год. Утворений осад відфільтровували і кристалізували з етанолу.

Метил 3,5-діоксо-7-феніл-2-(2-фенілметил)-2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]-тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилат (V а). Вихід 57 %, т.топл. 240—241 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1780, 1710, 1685 (C=O), 1610 (C=C), 3305 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 3.67 с (3H, MeO), 5.31 д (H⁷, J=2.4), 7.31–7.72 м (11H, 10H_{аром} + CH=), 8.81 д (NH, J=2.4).

Знайдено, %: С 64.53; Н 4.02; N 7.37; М⁺ 392.0. С₂₁H₁₆N₂O₄S. Розраховано, %: С 64.27; Н 4.11; N 7.14; М 392.44.

Метил 3,5-діоксо-7-феніл-2-(2-піридилметил)-

2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилат (V б). Вихід 64 %, т.топл. 246—248 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1775, 1715, 1690 (C=O), 1615 (C=C), 3300 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 3.66 с (3H, MeO), 5.28 д (H⁷, J=1.8), 7.31–7.89 м (9H, 8H_{аром} + CH=), 8.76 с (1H_{аром}), 8.81 д (NH, J=1.8).

Знайдено, %: С 60.79; Н 3.90; N 10.90; М⁺ 393.0. С₂₀H₁₅N₃O₄S. Розраховано, %: С 61.06; Н 3.84; N 10.68; М 393.42.

7-(3,4-Дихлорофеніл)-(2,2-диметилпропанойл)-2-(2-фурилметил)-8-6,7-дигідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-3,5(2H)-діон (V в). Вихід 71 %, т.топл. 250—252 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1775, 1720, 1700 (C=O), 1615 (C=C), 3340 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 1.09 с (9H, трет-Бу), 5.80 д (H⁷, J=4.5), 6.72 д (1H_{фурил}, J=4.2), 7.08 д (1H_{фурил}, J=4.2), 7.14–7.18 м (1H_{фурил}), 7.53–7.68 м (3H, 2H_{аром} + CH=), 8.09 с (1H_{аром}), 8.81 д (NH, J=4.5).

Знайдено, %: С 55.67; Н 3.92; N 6.05; М⁺ 477.0. С₂₂H₁₂Cl₂N₂O₄S. Розраховано, %: С 55.35; Н 3.80; N 5.87; М 477.37.

2-Диметиламіноетиленохідні тіазоло[3,2-с]піримідинів (VII а,б). До розчину 2 ммоль тіазолопіримідинону (II г,з) в 10 мл диметилформаміду додавали (2 ммоль) диметилацеталю диметилформаміду і залишали при кімнатній температурі на 48 год. До реакційної суміші доливали 40 мл води, утворений осад відфільтровували, висушували і кристалізували з етанолу.

Метил 2-диметиламіноетил-7-(4-нітрофе-

нил) -3,5-діоксо-2,3,6,7-тетрагідро-5Н-тіазоло[3,2-с]пиримідин-8-карбоксилат (VII а). Вихід 67 %, т. топл. 212—214 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1765, 1685 (C=O), 1620 (C=C), 3305 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., J, Гц: 3.21 с (6H, NMe₂), 3.61 с (3H, MeO), 5.34 д (H⁷, J=2.4), 7.30 с (1H, CH=), 7.51 д (2H_{аром}, J=8.0), 8.18 д (2H_{аром}, J=8.0), 8.60 д (NH, J=2.4).

Знайдено, %: С 50.80; Н 4.02; N 13.61; M⁺ 404.0. C₁₇H₁₆N₄O₆S. Розраховано, %: С 50.49; Н 3.99; N 13.85; M 404.4.

7-(3,4-Дихлорофеніл)-2-диметиламіноетилен-8-(2,2-диметилпропіоніл)-6,7-дигідротіазоло[3,2-с]пиримідин-3,5-діон (VII б). Вихід 73 %, т.топл. 188—190 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1765, 1710 (C=O), 1615 (C=C), 3320 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., J, Гц: 1.06 с (9H, трет-Bu), 3.26 с (6H, NMe₂), 5.68 д (H⁷, J=4.8), 7.06 д (1H_{аром}, J=7.6), 7.43 с (1H, CH=), 7.56 м (2H_{аром}), 8.79 д (NH, J=4.8).

Знайдено, %: С 53.07; Н 4.57; N 9.03; M⁺ 457.0. C₂₀H₂₁Cl₂N₃O₃S. Розраховано, %: С 52.87; Н 4.68; N 9.47; M 457.4.

РЕЗЮМЕ. Циклоконденсацией активированных 4-оксо-2-алкилидентиазолинов с 1-хлоралкилизотиоцианатами синтезированы новые функциональные производные частично гидрированных тиазоло[3,2-с]пиримидинов.

SUMMARY. The novel functionalized derivatives of partial hydrided of thiazol[3,2-c]pyrimidines were synthesised by cyclocondensation of activated 4-oxo-2-alkyliden-thiazolines with 1-chlorobenzylisocyanates.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 22.12.2009

УДК 547.792.9+547.856+547.872

П.В. Савицкий, Р.И. Васьякевич, В.И Станинец

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ [1,2,4]ТРИАЗОЛА

Установлено, что соединения, содержащие [1,2,4]триазольный цикл, аннелированный по грани 3,4 с пиримидиновым или триазиновым ядрами, при нагревании выше температуры плавления подвергаются изомеризации в соответствующие 1,5-аннелированные производные триазола.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что [1,2,4]триазолы, аннелированные с пиримидиновым или триазиновым ядром, могут подвергаться как каталитичес-

1. Takamizawa A., Hirai K., Ishiba T., Matsumoto Y. // Chem. Pharm. Bull. -1967. -**15**, № 6. -P. 731—739.
2. Campaigne E., Huftman J.C., Selby T.P. // J. Het. Chem. -1979. -**16**, № 4. -P. 725—729.
3. Campaigne E., Faltiny K., Huftman J.C., Selby T.P. // Ibid. -1981. -**18**, № 3. -P. 575—580.
4. Selby T.P., Smith B.K. // Ibid. -1989. -**26**, № 5. -P. 1237—1240.
5. Hatam M., Koppe S., Martens J. // Heterocycles. -1996. -**43**, № 8. -P. 1653—1662.
6. Glennon R.A., Rogers M.E., Bass R.G., Ryan S.B. // J. Pharm. Sci. -1978. -**67**, № 12. -P. 1762—1765.
7. Wyrzykiewicz E., Wybieralska J., Lapuche A. // Polysh J. Chem. -1978. -**61**, № 2. -P. 253—257.
8. Вовк М.В., Сукач В.А. // Журн. орган. химии. -2005. -**41**, № 8. -С. 1261—1262.
9. Sukach V.A., Bol'but A.V., Sinita A.D., Vovk M.V. // Synlett. -2006. -№ 3. -P. 357—358.
10. Sukach V.A., Bol'but A.V., Petin A.Yu., Vovk M.V. // Synthesis. -2007. -№ 6. -P. 835—844.
11. Кушинир О.В., Сукач В.А., Вовк М.В. // Журн. орган. химии. -2009. -**45**, № 5. -С. 768—774.
12. Isidor J.L., McKee R.L. // J. Org. Chem. -1973. -**38**, № 20. -P. 3615—3617.
13. Elnagdi M.H., Elmoghayar M.R.H., Humman A.E.-F.G., Knalof S.A. // J. Het. Chem. -1979. -**16**, № 8. -P. 1541—1543.
14. Баранов С.Н. // Журн. общ. химии. -1967. -**31**, № 2. -С. 512—521.
15. Зіменковський Б.С., Лесик Р.Б. 4-Тіазолідони. Хімія, фізіологічна дія, перспективи. -Вінниця: Нова книга, 2004.

кой, так и термической перегруппировке Димрота [1, 2]. Для [1, 2, 4]триазолов, в которых аннелированный гетероароматический фрагмент содер-

© П.В. Савицкий, Р.И. Васьякевич, В.И Станинец, 2010