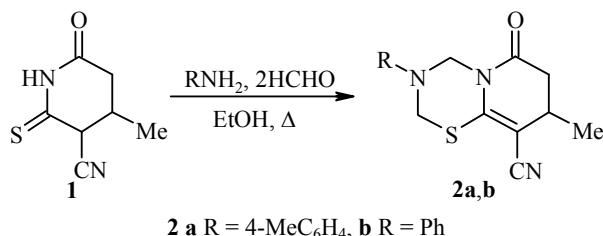


**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДО[2,1-*b*][1,3,5]ТИАДИАЗИНА  
АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕМ 4-МЕТИЛ-6-ОКСО-  
2-ТИОКСОПИПЕРИДИН-3-КАРБОНИТРИЛА**

**Ключевые слова:** 4-метил-6-оксо-2-тиоксопиперидин-3-карбонитрил, пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазины, аминометилирование, реакция Манниха.

Пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазины представляют собой весьма редкий тип конденсированных гетероциклических систем [1–3] – известны лишь единичные работы с описанием примеров получения производных данной бициклической системы [4–6]. Нами установлено, что обработка полученного ранее 4-метил-6-оксо-2-тиоксопиперидин-3-карбонитрила (**1**) [7] первичными аминами в присутствии избытка НСНО приводит к образованию ранее неизвестных производных пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазина **2a,b**. Строение полученных соединений **2a,b** подтверждено результатами спектральных (ЯМР <sup>1</sup>Н, ИК) исследований и данными элементного анализа. Возможности метода и его оптимизация составят предмет дальнейших исследований.



ИК спектры получены на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н зарегистрированы на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на приборе Perkin Elmer CHN Analyzer. Температуры плавления синтезированных соединений определены на столике Кофлера и не исправлены. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент ацетон–гексан, 1:1, проявление в парах иода или в УФ свете.

**Пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазины 2a,b** (общая методика). Смесь 0.20 г (1.2 ммоль) соединения **1**, 1.8 ммоль первичного амина и избыток 1.0 мл (13.3 ммоль) 37% формальдегида в 10 мл EtOH кипятят до полного растворения исходных реагентов (1–2 мин), фильтруют через бумажный фильтр и оставляют на 24 ч при 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают EtOH и гексаном.

**8-Метил-3-(4-метилфенил)-6-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-2H,6H-пиридо[2,1-*b*][1,3,5]-тиадиазин-9-карбонитрил (2a)**. Выход 0.18 г (50%), т. пл. 143–145 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1698 (C=O), 2192 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.10 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 6.6, 8-CH<sub>3</sub>); 2.27–2.33 (4H, м, H-8, ArCH<sub>3</sub>); 2.60–2.68 (2H, м, 7-CH<sub>2</sub>); 5.22 (2H, уш. псевдо-с, NCH<sub>2</sub>N); 5.25 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 13.8) и 5.45 (1H, д, <sup>2</sup>*J* = 13.8, SCH<sub>2</sub>N); 6.89 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.2) и 7.06 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.2, H Ar). Найдено, %: С 63.88; Н 5.79; N 13.92. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 64.19; Н 5.72; N 14.03.

**8-Метил-6-оксо-3-фенил-3,4,7,8-тетрагидро-2H,6H-пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазин-9-карбонитрил (2b)**. Выход 0.21 г (61%), т. пл. 159–161 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1688 (C=O), 2190 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.10 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 6.4, 8-CH<sub>3</sub>); 2.28–2.35 (1H, м, H-8); 2.62–2.67 (2H, м, 7-CH<sub>2</sub>); 5.26 (2H, уш. псевдо-с,

NCH<sub>2</sub>N); 5.29 (1H, д, <sup>2</sup>J = 13.9) и 5.49 (1H, д, <sup>2</sup>J = 13.9, SCH<sub>2</sub>N); 6.91–7.29 (5H, м, H Ph). Найдено, %: С 62.88; Н 5.35; N 14.64. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 63.13; Н 5.30; N 14.72.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. J. Moody, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, C. W. Rees (Eds.), Pergamon, Oxford, 1984, vol. III, p. 1039.
2. R. K. Smalley, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. J. Boulton (Ed.), Elsevier, Oxford, 1996, vol. 6, p. 783.
3. N. Shobana, P. Farid, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier, Oxford, 2008, vol. 9, p. 457.
4. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Monatsh. Chem.*, **139**, 657 (2008).
5. V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, V. P. Litvinov, *Monatsh. Chem.*, **139**, 271 (2008).
6. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Докл. АН*, **389**, 763 (2003).
7. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2016 (1997).

**К. А. Фролов\***, **В. В. Доценко**, **С. Г. Кривоколыско**,  
**В. П. Литвинов**<sup>a</sup>

Лаборатория „ХимЭкс”,  
Восточноукраинский национальный университет  
им. Владимира Даля,  
кв. Молодежный, 20-А, Луганск 91034, Украина  
e-mail: ka.frolov@inbox.ru

Поступило 1.06.2011

<sup>a</sup> Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 117913, Россия