

В. Н. Брицун, А. Н. Борисевич, А. Н. Есипенко, М. О. Лозинский

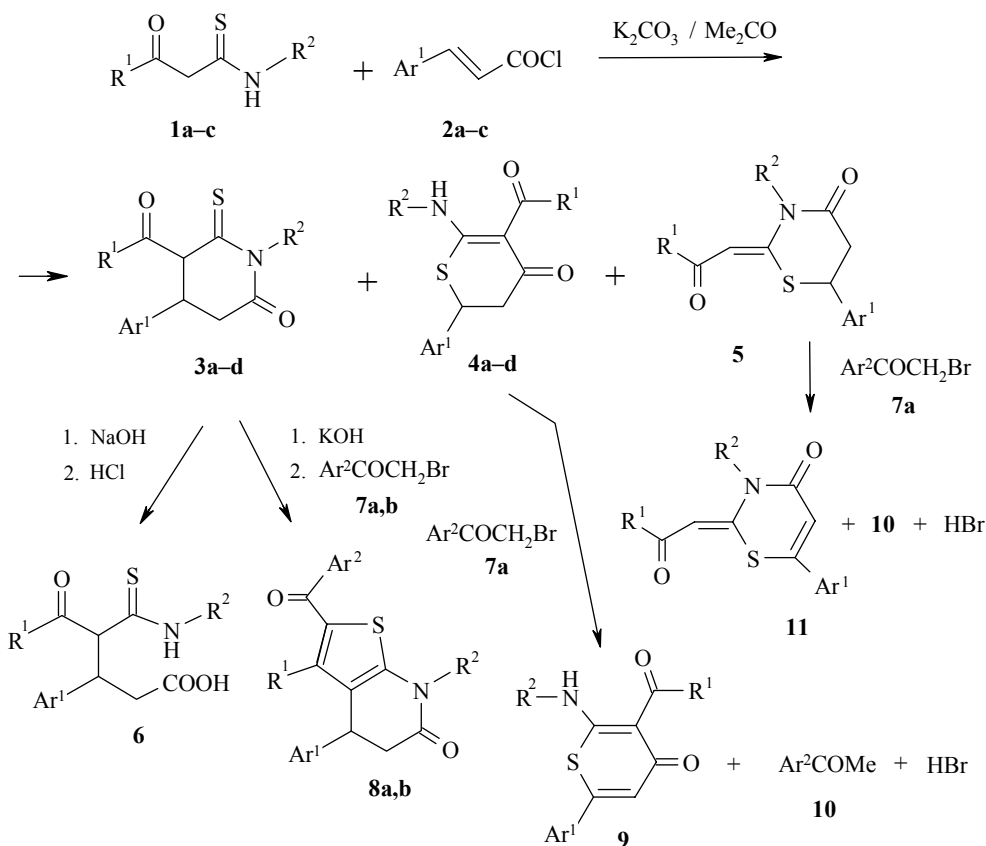
### ЦИКЛОАЦИЛИРОВАНИЕ 3-ОКСО-3-R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>-ПРОПАНТИОАМИДОВ 3-АРИЛ-2-ПРОПЕНОИЛХЛОРИДАМИ

Продуктами циклоконденсации 3-оксо-3-R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>-пропантiaoамидов с 3-арил-2-пропеноилхлоридами в ацетоне в присутствии карбоната калия являются 1-арил(алкил)-4-арил-5-ацил-6-тиоксопиперидин-2-оны, 2-арил-6-арил(алкил)амино-5-ацил-2,3-дигидро-4Н-тиопиран-4-оны и 2-ацетонилиден-3,6-диарил-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-4-оны, строение которых доказано как спектральными методами, так и химическими превращениями.

**Ключевые слова:** 3-арил-2-пропеноилхлориды, 1-бромметил-1-арилкетоны, 5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-4-оны, 2,3-дигидро-4Н-тиопиран-4-оны, 3-оксопропантiaoамиды, циклоацилирование.

Ранее нами был разработан общий метод получения конденсированных гетероциклов, содержащих 1,3-тиазиновое кольцо, который основан на реакции азотсодержащих тионов с 3-арил-2-пропеноилхлоридами в пиридине [1–4]. В настоящей работе мы изучили взаимодействие 3-оксо-3-R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>-пропантiaoамидов **1a–c** с 3-арил-2-пропеноилхлоридами **2a–c**. Так как 3-оксо-3-R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>-пропантiaoамиды **1a–c** имеют несколько реакционных центров [5, 6], то продуктами этой реакции могут быть 3,4-дигидро-2Н-пиран-2-оны, 4Н-пиран-4-оны, 4Н-1,3-тиазин-4-оны, 6Н-1,3-тиазин-6-оны, 4Н-тиопиран-4-оны, 2Н-тиопиран-2-оны, 4Н-пиперидин-4-оны и 6-тиоксопиперидин-2-оны, что усложняет выделение и идентификацию образующихся соединений.

Оптимальными условиями для протекания реакции является перемешивание раствора 3-оксо-3-R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>-пропантiaoамидов **1a–c** и 3-арил-2-пропеноилхлоридов **2a–c** в ацетоне в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 20–50 °С на протяжении 2.5 ч. Продуктами каждой реакции, по данным ТСХ и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, является смесь двух соединений, которые имеют одинаковый элементный состав и были разделены путем обработки реакционной массы 5% водным раствором NaOH. Детальный анализ ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C и ИК спектров продуктов реакции, а также сопоставление этой информации со спектральными данными 4Н-тиопиран-4-онов и 4Н-пиперидин-4-онов, приведенными в работе [7], показал, что в результате взаимодействия образуются 4-арил-1-арил(алкил)-5-ацил-6-тиоксопиперидин-2-оны **3a–d**, 2-арил-6-арил(алкил)амино-5-ацил-2,3-дигидро-4Н-тиопиран-4-оны **4a–d** и 2-ацетонилиден-6-(4-нитрофенил)-3-фенил-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-4-он (**5**).



**1a, 3a-c, 4a,b, 5, 8a,b, 9, 11**  $R^1 = \text{Me}$ ; **1b,c, 3d, 4c,d, 6**  $R^1 = \text{Ph}$ ; **1a,c, 3a-c, 4a,b,d, 5, 8a,b, 9-11**  $R^2 = \text{Ph}$ ; **1b, 3d, 4c, 6**  $R^2 = \text{Me}$ ; **2a, 3a,d, 4a,c,d, 6, 8a, 9**  $\text{Ar}^1 = \text{Ph}$ ;  
**2b-4b**  $\text{Ar}^1 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; **2c, 3c, 5, 8b, 11**  $\text{Ar}^1 = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ;  
**7b, 8a**  $\text{Ar}^2 = p\text{-FC}_6\text{H}_4$ ; **7a, 8b, 10**  $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$

Тип гетероциклов, их соотношение и выход зависят от природы заместителей  $R^1$ ,  $R^2$  и  $\text{Ar}^1$  в исходных 3-оксо-3- $R^1$ -N- $R^2$ -пропантiaoамидах **1a-c** и 3-арил-2-пропеноилхлоридах **2a-c**. Ацилирование 3-оксо-N-фенилбутантiaoамида **1a** 3-фенил-2-пропеноилхлоридом (**2a**) и 3-(4-хлорфенил)-2-пропеноилхлоридом (**2b**) приводит к образованию 6-тиоксопиперидин-2-онов **3a,b** и 4H-тиопиран-4-онов **4a,b** в соотношении 1 : 1, продуктами конденсации тiaoамида **1a** с 3-(4-нитрофенил)-2-пропеноилхлоридом **2c** являются 6-тиоксопиперидин-2-он **3c** и 4H-1,3-тиазин-4-он **5** также в эквимолярном соотношении.

При реакции соединения **2a** с 3-оксо-3-фенил-N-метилпропантiaoамидом (**1b**) получаются 6-тиоксопиперидин-2-он **3d** и 4H-тиопиран-4-он **4c** в соотношении 1.8:1, а при взаимодействии **2a** с 3-оксо-3,N-дифенилпропантiaoамидом (**1c**) образуется только 4H-тиопиран-4-он **4d**. Следует отметить, что амидная связь 6-тиоксопиперидин-2-онов **3a-d** (на примере соединения **3d**) в водном растворе NaOH при повышенной температуре легко гидролизуеться. При этом образуется натриевая соль соответствующей карбоновой кислоты, из которой действием HCl была выделена в индивидуальном виде 4-бензоил-5-метиламино-5-тиоксо-3-фенилпентаоновая кислота (**6**) (табл. 1 и 2).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  характеристическими являются сигналы протонов групп  $\text{OH}(\text{SH})$  6-тиоксопиперидин-2-онов **3a–d** ( $\delta$  15.79–16.14 м. д.), протонов групп  $\text{NH}$  4H-тиопиран-4-онов **4a–d** ( $\delta$  12.1–14.26 м. д.), протона группы  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{N}$  1,3-тиазин-4-она **5** ( $\delta$  5.38 м. д.). В ИК спектрах характеристическими являются полосы поглощения карбонильной группы  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$  6-тиоксопиперидин-2-онов **3a–d** ( $\nu$  1720), полосы группы  $\text{O}=\text{C}-\text{C}$  4H-тиопиран-4-онов **4a–d** ( $\nu$  1640–1650), полосы групп  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{N}$  ( $\nu$  1660) и  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$  ( $\nu$  1730  $\text{cm}^{-1}$ ) 1,3-тиазин-4-она **5**. Сдвиг сигналов протонов групп  $\text{NH}$  4H-тиопиран-4-онов **4a–d** в область слабого поля ( $\delta$  12.15–14.26 м. д.) объясняется существованием внутримолекулярной водородной связи  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  [7]. Так как 6-тиоксопиперидин-2-оны **3a–d** являются  $\beta$ -тиоксокарбонильными соединениями, то они, как известно [8], могут существовать в кетонной, енольной и ентиольной формах, причем две последние, по всей видимости, стабилизированы внутримолекулярной водородной связью. Вероятно, в растворе между этими таутомерными формами существует динамическое равновесие, а синглетные сигналы в области весьма слабого поля ( $\delta$  15.79–16.14 м. д.) являются усредненными сигналами протонов хелатных групп  $\text{OH}$  енольной и  $\text{SH}$  ентиольной форм **3a–d**.

С целью подтверждения строения гетероциклов **3a–d**, **4a–d** и **5** химическим путем нами были изучены их реакции с 1-бромметил-1-арилкетонами. Продуктами взаимодействия 6-тиоксопиперидин-2-онов **3a,c** с 1-бромметил-1-арилкетонами **7a,b** являются 2-ароил-3-метил-4,7-диарил-4,5-дигидро-6H-тиено[2,3-*b*]пиридин-6-оны **8a,b**, причем эти соединения были получены с препаративными выходами (76–80%). Мы планировали также провести рециклизации тиопиранового и тиазинового цикла в тиазольный цикл действием 1-бромметил-1-фенилкетона, как это нам удалось сделать в работе [9]. Однако выяснилось, что при сплавлении 4H-тиопиран-4-она **4a** и соединения **5** с фенацилбромидом **7a** при 150 °C происходит не рециклизация, а дегидрирование соединений **4a** и **5** с образованием более устойчивых ароматических гетероциклов – соответственно 3-ацетил-6-фенил-2-фениламино-4H-тиопиран-4-она (**9**) и 2-ацетонилиден-6-(4-нитрофенил)-3-фенил-2H-1,3-тиазин-4-она (**11**).

Так как возле двойной связи  $\text{CH}=(\text{C}-2)$  1,3-тиазин-4-онов **5** и **11** содержатся различные заместители, то эти соединения могут существовать в *E*- и *Z*-формах. Ранее нами было проведено рентгеноструктурное исследование 2-ацетонилиден-3,4-дифенил-2,3-дигидротиазола, близкого по строению к соединениям **5** и **11**, и было установлено, что это соединение является *Z*-изомером вследствие стерических условий [10]. Поэтому с высокой долей вероятности можно полагать, что 1,3-тиазин-4-оны **5** и **11** также являются *Z*-изомерами.

Полученные результаты циклоацилирования 3-оксо-3- $\text{R}^1$ - $\text{N}-\text{R}^2$ -пропантиоамидов **1a–c**, вероятно, объясняются тем, что тиамиды **1a–c** в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  могут ацилироваться 3-арил-2-пропеноилхлоридами **2a–c** как по группе  $\text{NH}$ , так и по месту наибольшей нуклеофильности – активной метиленовой группе. Вероятно, в первом случае образуется промежуточный амид, который может превращаться, в зависимости от природы

заместителя в фенильном кольце и электронной плотности на атоме С-3 3-арил-2-пропеноильного заместителя, либо в 6-тиоксопиперидин-2-оны

**3a–d**, либо в 4H-1,3-тиазин-4-он **5**. Во втором случае, возможно, получается продукт С-ацилирования, внутримолекулярная циклизация которого приводит к 4H-тиопиран-4-онам **4a–d**.

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
<b>3a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>70.35</u>	<u>5.28</u>	<u>4.49</u>	153–154	44
		70.56	5.30	4.33		
<b>3b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub> S	<u>63.52</u>	<u>4.27</u>	<u>4.20</u>	158–160	39
		63.77	4.51	3.91		
<b>3c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>61.73</u>	<u>4.49</u>	<u>7.39</u>	182–184	43
		61.95	4.38	7.60		
<b>3d</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>70.70</u>	<u>5.09</u>	<u>4.49</u>	147–149	50
		70.56	5.30	4.33		
<b>4a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>70.68</u>	<u>5.11</u>	<u>4.52</u>	140–142 (145–146 [7])	40
		70.56	5.30	4.33		
<b>4b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub> S	<u>63.59</u>	<u>4.30</u>	<u>4.09</u>	157–159	41
		63.77	4.51	3.91		
<b>4c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>70.74</u>	<u>5.42</u>	<u>4.46</u>	136–138	28
		70.56	5.30	4.33		
<b>4d</b>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>75.03</u>	<u>4.98</u>	<u>3.74</u>	180–183	72
		74.78	4.97	3.63		
<b>5</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>62.13</u>	<u>4.62</u>	<u>7.84</u>	185–187	46
		61.95	4.38	7.60		
<b>6</b>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S	<u>66.99</u>	<u>5.70</u>	<u>4.35</u>	240–243	72
		66.84	5.61	4.10		
<b>8a</b>	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> FNO <sub>2</sub> S	<u>73.62</u>	<u>4.61</u>	<u>3.03</u>	229–231	80
		73.45	4.57	3.17		
<b>8b</b>	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>68.93</u>	<u>4.21</u>	<u>6.13</u>	237–239	76
		69.22	4.30	5.98		
<b>9</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	<u>70.82</u>	<u>4.58</u>	<u>4.21</u>	225–227	51
		71.01	4.70	4.36		
<b>10</b>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	<u>80.24</u>	<u>6.93</u>	—	15–17 (20–20.5 [11])	42
		79.97	6.71			
<b>11</b>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>62.55</u>	<u>3.72</u>	<u>7.86</u>	245–247	45
		62.29	3.85	7.65		

ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектры синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
<b>3a*</b>	3400, 3000, 1720 (C=O), 1560, 1500, 1460, 1420, 1330	2.17 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 2.96 (1H, м, H-3); 3.34 (1H, м, H-3); 4.42 (1H, м, H-4); 6.83 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.15–7.41 (9H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 16.09 (1H, с, OH)
<b>3b</b>	3400, 3000, 1720 (C=O), 1600, 1570, 1500, 1420	2.16 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 2.90 (1H, м, H-3); 3.30 (1H, м, H-3); 4.43 (1H, м, H-4); 6.86 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.15 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.30 (2H, д, $J = 9.0$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.40–7.45 (5H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 16.10 (1H, с, OH)
<b>3c</b>	3400, 3000, 1720 (C=O), 1610, 1580, 1530, 1470, 1420	2.17 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 3.00 (1H, м, H-3); 3.45 (1H, м, H-3); 4.63 (1H, м, H-4); 6.93 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.16 (1H, уш. с, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.39 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.57 (2H, д, $J = 7.3$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.27 (2H, д, $J = 7.3$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 16.14 (1H, с, OH)
<b>3d</b>	3400, 3000, 1720 (C=O), 1610, 1570, 1500, 1460	2.98 (2H, м, H-3); 3.59 (3H, с, $\text{CH}_3\text{N}$ ); 4.07 (1H, м, H-4); 7.05–7.57 (10H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 15.79 (1H, с, OH)
<b>4a**</b>	–	2.50 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 2.86 (1H, м, H-3); 3.27 (1H, м, H-3); 4.84 (1H, м, H-2); 7.30–7.52 (10H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 14.13 (1H, с, NH)
<b>4b</b>	3000, 1650, 1590, 1530, 1500, 1470, 1420, 1390	2.51 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 2.82 (1H, м, H-3); 3.21 (1H, м, H-3); 4.86 (1H, м, H-2); 7.05–7.58 (9H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 14.26 (1H, с, NH)
<b>4c</b>	3100, 1645, 1560, 1440, 1380	2.79 (1H, м, H-3); 3.09 (3H, д, $J = 3.4$ , $\text{CH}_3\text{NH}$ ); 3.25 (1H, м, H-3); 4.48 (1H, м, H-2); 7.25–7.61 (10H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 13.90 (1H, уш. с, NH)
<b>4d</b>	3050, 1650, 1610, 1540, 1470	2.82 (1H, м, H-3); 3.04 (1H, м, H-3); 5.12 (1H, м, H-2); 7.03–7.60 (15H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 12.15 (1H, уш. с, NH)
<b>5</b>	3100, 1730, 1660, 1610, 1530, 1470, 1360	1.94 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 3.35 (1H, м, H-5); 3.58 (1H, м, H-5); 4.65 (1H, м, H-6); 5.38 (1H, с, $\text{CH}=\text{}$ ); 7.43–7.62 (7H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.20 (2H, д, $J = 8.4$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ )
<b>6</b>	3000, 1720, 1680, 1610, 1560, 1470, 1430	3.03 (3H, д, $J = 4.0$ , $\text{CH}_3\text{NH}$ ); 3.60 (2H, м, H-2); 4.01 (1H, м, H-3); 5.31 (1H, д, $J = 11.2$ , H-4); 7.06–7.51 (8H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.80 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 10.62 (1H, кв, $J = 4.0$ , $\text{CH}_3\text{NH}$ ); 12.01 (1H, уш. с, $\text{COOH}$ )
<b>8a</b>	3000, 1700, 1630, 1610, 1570, 1410	2.16 (3H, с, 3- $\text{CH}_3$ ); 2.84 (1H, м, H-5); 3.49 (1H, м, H-5); 4.47 (1H, м, H-4); 7.24–7.68 (14H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ )
<b>8b</b>	3000, 1710, 1630, 1610, 1540, 1500	2.15 (3H, с, 3- $\text{CH}_3$ ); 2.87 (1H, м, H-5); 3.54 (1H, м, H-5); 4.70 (1H, м, H-4); 7.31–7.63 (12H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.24 (2H, д, $J = 8.6$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ )
<b>9</b>	3100, 1680, 1630, 1580, 1430, 1200	2.52 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 7.32–7.54 (10H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.71 (1H, с, H-5); 12.56 (1H, с, NH)
<b>11</b>	3000, 1720, 1670, 1600, 1550, 1500	2.10 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 5.70 (1H, с, $\text{CH}=\text{}$ ); 7.40 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.61 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.81 (1H, с, H-5); 7.93 (2H, д, $J = 8.4$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.41 (2H, д, $J = 8.4$ , $\text{H}_{\text{Ar}}$ )

\* Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **3a** (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 22.1 ( $\text{CH}_3$ ), 38.1 (C-4), 39.6 (C-3), 109.8 (C-6), 126.6, 127.7, 128.5, 128.8, 129.1, 129.8, 138.5, 139.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 167.8 (C-2), 180.5 (C-5), 194.3 (C=O).

\*\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **4a** в  $\text{CDCl}_3$ , а также ИК спектр соответствуют описанным в работе [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Varian-300 (300 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках КВг.

**4-Арил-1-арил(алкил)-5-ацил-6-тиоксопиперидин-2-оны 3a-d, 2-арил-6-арил(алкил)амино-5-ацил-2,3-дигидро-4Н-тиопиран-4-оны 4a-d и 2-ацетонилиден-6-(4-нитрофенил)-3-фенил-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-4-он (5).** К раствору 10 ммоль 3-оксо-3- $\text{R}^1$ - $\text{N-R}^2$ -пропантдиоамида **1a-c** в 5 мл безводного ацетона, содержащего 15 ммоль суспендированного сухого  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , при энергичном перемешивании при 20 °С добавляют раствор 10 ммоль 3-арил-2-пропеноилхлорида **2a-c** в 3 мл ацетона. Перемешивают 2 ч при 20 °С, 0.5 ч при 50 °С, охлаждают и фильтруют реакционную массу от суспензии гидрокарбоната и хлорида калия. Фильтрат упаривают, кристаллический остаток растирают с 10 мл 5% водного раствора NaOH при 20 °С. Нерастворившийся в щелочном растворе 4Н-тиопиран-4-он **4a-d** [1,3-тиазин-4-он (**5**)] отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из этанола. Щелочной фильтрат, содержащий натриевую соль 6-тиоксопиперидин-2-она, подкисляют 20% водным раствором HCl, выпавший в осадок продукт реакции **3a-d** отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

**4-Бензоил-5-метиламино-5-тиоксо-3-фенилпентановая кислота (6).** Раствор 5 ммоль 5-бензоил-1-метил-6-тиоксо-4-фенилпиперидин-2-она (**3d**) и 15 ммоль NaOH в 5 мл воды выдерживают 10 мин при 60 °С, охлаждают и подкисляют 10% водной HCl. Выпавший в осадок продукт **6** отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

**4,7-Диарил-2-арил-3-метил-4,5-дигидро-6Н-тиено[2,3-*b*]пиридин-6-оны 8a,b.** К раствору 5 ммоль 1,4-диарил-5-ацил-6-тиоксопиперидин-2-она **3a,c** и 5 ммоль KOH в 3 мл этанола при 20 °С добавляют 5 ммоль 1-арил-1-бромметилкетона **7a,b**, выдерживают 0.5 ч при 20 °С, 10 мин при 78 °С и охлаждают. Реакционную массу разбавляют 10 мл холодной воды, выпавший в осадок продукт реакции **8a,b** отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

**3-Ацетил-6-фенил-2-фениламино-4Н-тиопиран-4-он (9) и 2-ацетонилиден-6-(4-нитрофенил)-3-фенил-2Н-1,3-тиазин-4-он (11).** Смесь 5 ммоль 4Н-тиопиран-4-она (**4a**) [4Н-1,3-тиазин-4-она (**5**)] и 5 ммоль 1-бромметил-1-фенилкетона (**7a**) выдерживают 5 мин при температуре 150 °С, охлаждают, растирают с 3 мл этанола, кипятят 5 мин, охлаждают, отфильтровывают 4Н-тиопиран-4-он (**9**) (2Н-1,3-тиазин-4-он **11**), сушат и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Этанольный раствор упаривают, и полученное масло экстрагируют горячим гексаном (3 × 5 мл). Гексан упаривают и ацетофенон (**10**) перегоняют в вакууме водоструйного насоса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Н. Брицун, М. О. Лозинский, *ХГС*, 853 (2001).
2. В. Н. Брицун, А. Н. Есипенко, М. О. Лозинский, *ХГС*, 856 (2002).
3. В. Н. Брицун, М. О. Лозинский, *ХГС*, 1103 (2003).
4. В. Н. Брицун, М. О. Лозинский, *ХГС*, 1256 (2004).
5. Т. Nishio, *Helv. Chim. Acta*, **81**, 1207 (1998).
6. J. L. Missio, H. S. Braibante, M. E. Braibante, *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, 1243 (1996).
7. J. Becher, H. Nissen, K. S. Varma, *Liebigs Ann. Chem.*, **6**, 1109 (1986).
8. F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 630 (1986).
9. В. Н. Брицун, А. Н. Есипенко, М. О. Лозинский, *ХГС*, 905 (2006).
10. А. Н. Борисевич, Л. С. Самойленко, М. О. Лозинский, Э. Б. Русанов, А. Н. Чернега, *ЖОХ*, **71**, 1866 (2001).
11. *Beil.*, **7**, 271 (1925).

Институт органической химии НАН Украины,  
Киев 02094  
e-mail: iochkiev@ukrpack.net

Поступило в редакцию 21.01.2005