

Ю. М. Воловенко, Г. Г. Дубинина, А. Н. Чернега<sup>а</sup>

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,4-ДИХЛОР-N-R-МАЛЕИМИДОВ  
С ЗАМЕЩЕННЫМИ 2-ТИОУРАЦИЛАМИ**

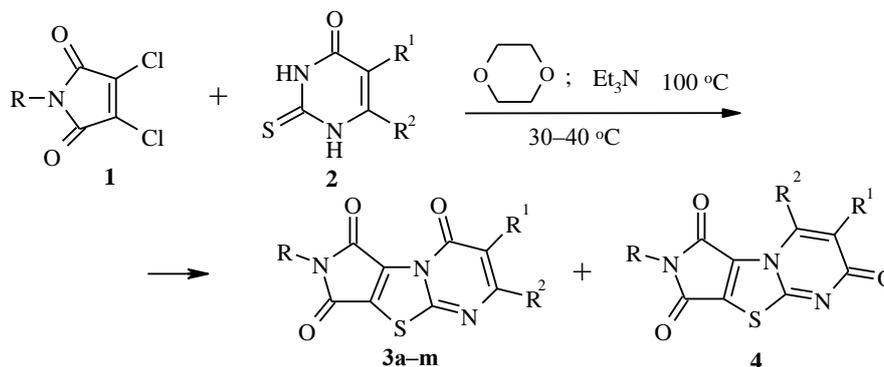
Взаимодействие 3,4-дихлор-N-R-малеимидов с замещенными 2-тиоурацилами при 40 °С приводит к смесям (1:1) двух изомерных пирролотиазолопиримидинтрионов. В условиях термодинамического контроля (100 °С, 5 ч) образуются только пирроло[3',4':4,5]-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4,6,8-трионы, гидролиз которых с последующим декарбоксилированием приводит к 5-оксо-5Н-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2-карбоксамидам. Структура N<sup>2</sup>-фенил-6-метил-5-оксо-5Н-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2-карбоксамида подтверждена методом РСА. Аналогичная циклизация 3,4-дихлор-N-R-малеимидов с 2-тиоксохинозол-4-оном также дает смеси двух изомеров, которые удалось разделить фракционной кристаллизацией.

**Ключевые слова:** 7-R-2-R<sup>2</sup>-3-R<sup>1</sup>-7,8-дигидро-4Н,6Н-пирроло[3',4':4,5]-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4,6,8-трионы, N<sup>2</sup>-R-6-R<sup>1</sup>-5-оксо-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2-карбоксамиды, нуклеофильное замещение в 3,4-дихлор-N-R-малеимидах.

В работах Катрицкого 1989–1990 гг. [1, 2] описано образование пирроло[3,4-*d*]тиазольного цикла в результате взаимодействия 3,4-дихлор-N-фенилмалеимида с тиаамидами (тиомочевинной, ацетамидом, дитиооксамидом). Позднее японские авторы сообщили о получении ими при взаимодействии замещенного малеимида с дитиооксамидом иного продукта – тетрагидро-1Н,5Н-[1,4]дитиино[2,3-*b*:6,5-*b'*]дипиррола [3], а в 1993 г. Катрицкий показал, что при действии малеимидов на тиаамиды пирроло[3,4-*d*]тиазолы получают лишь в незначительных количествах, а главным продуктом реакции является тетрагидро-1Н,5Н-[1,4]дитиино[2,3-*b*:6,5-*b'*]дипиррол [4].

В настоящей работе нами исследовано взаимодействие 3,4-дихлор-N-R-малеимидов **1** с 2-тиоурацилами **2**, которые содержат три нуклеофильных центра: атом серы и атомы азота в положениях 1 и 3.

Схема



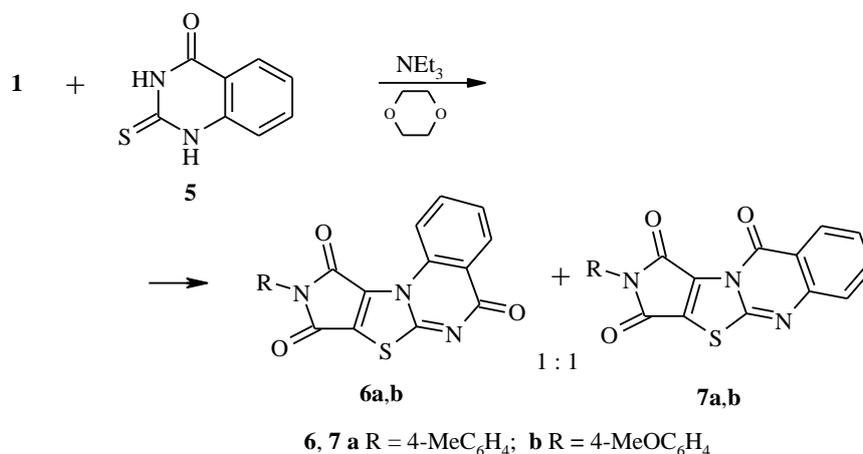
R = CH<sub>2</sub>Ph, Ar; R<sup>1</sup> = H, Me, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>; R<sup>2</sup> = H, Me, *n*-Pr

В мягких условиях (30–40 °С) реакция не останавливается на стадии замещения одного атома хлора в имиде **1**, а происходит циклизация, в результате которой образуется смесь изомеров **3** и **4** приблизительно в равном соотношении (судя по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ ) (схема).

Проведение реакции в более жестких условиях (100 °С, 5 ч) приводит к образованию лишь изомеров **3a–m**. Выделить изомеры **4** в индивидуальном виде нам не удалось. Расчет энергии изомерных структур **3** и **4** методом AM1 (пакет программ Hyper Chem. 5.0, grad = 0.01 ккал/моль) указывает на то, что изомеры **3** имеют меньшую энергию по сравнению с изомерами **4** ( $\Delta E = 7\text{--}10$  ккал/моль). Очевидно, при кипячении реакционной смеси изомеры **4** превращаются в термодинамически более выгодные изомеры **3** подобно тому, как это имеет место в случае перегруппировки Димрота [5].

В ИК спектрах соединений **3a–m** две полосы валентных колебаний карбонильных групп малеимидного цикла наблюдаются в области 1785–1775 (*ас*) и 1730–1715 (*с*)  $\text{см}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний карбонильной группы пиримидинового цикла наблюдается в области 1715–1685  $\text{см}^{-1}$ , что в соответствии с данными [6] характерно для изомеров типа **3**.

2-Тиоксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолон (**5**), являющийся бензоаннелированным производным 2-тиоурацила, взаимодействует с дихлормалеимидами **1** ( $R = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) в мягких условиях также с образованием смесей изомеров **6** и **7** в равном соотношении (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ).

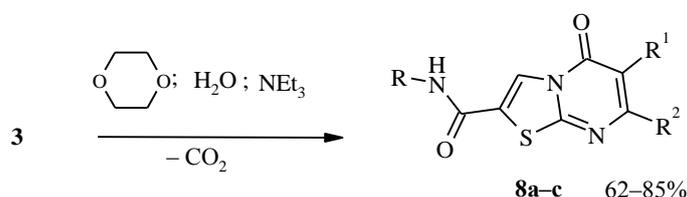


Однако нагревание реакционной смеси при 100 °С в течение 5 ч в данном случае лишь незначительно увеличивает количество изомера **7**. Методом фракционной кристаллизации были выделены в индивидуальном виде соединения **6b**, **7a,b**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  изомера **6b** позволил найти по разности положения сигналов протонов также и изомера **6a** в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смеси обоих изомеров (табл. 1). Изомеры **6a,b**, в отличие от изомеров **7a,b**, мало растворимы в диоксане, более высокоплавки, хроматографически менее подвижны ( $R_f$  (**6**) = 7.8;  $R_f$  (**7**) = 8.8).

Благодаря ангулярному строению плоских молекул изомеров **6a,b** протон в положении 1 находится в одной плоскости с карбонильной группой малеимидного цикла. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6a,b** дезэкранирующее

воздействие карбонильной группы вызывает значительное смещение сигнала этого протона в слабое поле: 9.11 (**6a**) и 9.08 м. д. (**6b**) (1H, д). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **7a,b** наиболее слабopольный сигнал принадлежит протону в положении 9 и наблюдается в области 8.31, 8.29 м. д. (1H, д). В ИК спектре соединений **6b**, **7a,b** две полосы валентных колебаний карбонильных групп малеимидного цикла наблюдаются в области 1785–1770 (*as*) и 1720–1715 (*s*)  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний карбонильной группы хиназолонового ядра наблюдается в спектрах изомеров **7a,b** в области 1700, а в спектре изомера **6b** – в области 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

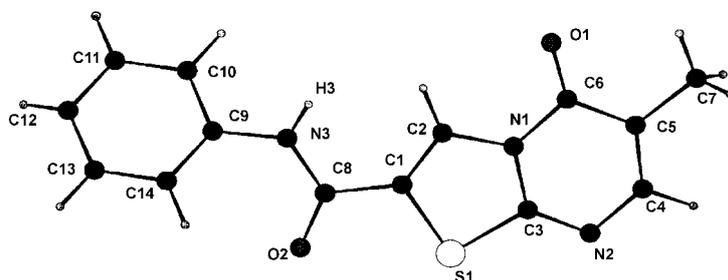
Кипячение соединений **3** в водном диоксане в присутствии эквивалента триэтиламина приводит к гидролизу и разрушению малеимидного цикла с последующим декарбоксилированием и образованием соединений **8a-c**.



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **8a-c** появляется синглет протона тиазольного кольца в области 8.99–9.14 м. д. Сигнал амидного протона, исчезающий при добавлении  $\text{D}_2\text{O}$ , наблюдается в области 10.39–10.71 м. д., сигналы протонов заместителей  $\text{R}$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  приведены в табл. 1.

В ИК спектрах соединений **8a-c** исчезают полосы валентных колебаний карбонильных групп малеимидного цикла. Полосы валентных колебаний амидной карбонильной группы и карбонильной группы пиримидинового цикла проявляются в области 1650–1640  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний связи  $\text{N-H}$  наблюдается в области 3290–3280  $\text{cm}^{-1}$ , а полоса связи  $\text{C-N}$  тиазольного ядра – в области 3080–3060  $\text{cm}^{-1}$ .

Строение соединения **8b** было подтверждено с помощью РСА (рисунок, табл. 2) по методике [7]. Бициклическая система  $\text{S}_{(1)}\text{N}_{(1)}\text{N}_{(2)}\text{C}_{(1-6)}$



Молекулярная структура соединения **8b**

Т а б л и ц а 1

## Характеристики соединений 3a–m, 6a,b, 7a,b, 8a–c

Соединение	R*	Брутто-формула	Найдено. % Вычислено, %		Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д. (J, Гц)	Т. пл., °C	Выход, %
			N	S			
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>3a</b>	CH <sub>2</sub> Ph	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>13.42</u> 13.50	<u>10.23</u> 10.30	4.78 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 6.42 (1H, д, J = 6.0, C(3)-H); 7.22–7.39 (5H, м, H <sub>Ar</sub> ); 8.03 (1H, д, J = 6.0, C(2)-H)	179–180	65
<b>3b</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>13.59</u> 13.50	<u>10.10</u> 10.30	2.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6.50 (1H, д, J = 6.0, C(3)-H); 7.19–7.22 (2H, м, 2'- и 4'-H <sub>Ar</sub> ); 7.30 (1H, д, J = 9.0, 6'-H <sub>Ar</sub> ); 7.44 (1H, т, J = 7.8, 5'-H <sub>Ar</sub> ); 8.04 (1H, д, J = 6.0, C(2)-H)	212–213	58
<b>3c</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	<u>13.07</u> 12.84	<u>9.56</u> 9.79	3.80 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 6.43 (1H, д, J = 6.0, C(3)-H); 7.08 (2H, д, J = 8.7, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.32 (2H, д, J = 8.7, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 8.05 (1H, д, J = 6.0, C(2)-H)	189–190	60
<b>3d</b>	CH <sub>2</sub> Ph	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>13.04</u> 12.92	<u>9.99</u> 9.85	2.30 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.78 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 6.32 (1H, с, C(3)-H); 7.2–7.3 (5H, м, H <sub>Ar</sub> )	185–186	61
<b>3e</b>	Ph	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>13.32</u> 13.50	<u>10.17</u> 10.30	2.19 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.2–7.4 (3H, м, 3'-, 4'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.72 (2H, д, J = 7.5, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 8.03 (1H, с, C(2)-H)	193–194	53
<b>3f</b>	Ph	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.50</u> 12.38	<u>9.37</u> 9.45	0.95 (3H, т, J = 7.2, CH <sub>3</sub> ); 1.68 (2H, м, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 2.58 (2H, т, J = 7.2, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 6.36 (1H, с, C(3)-H); 7.3–7.6 (5H, м, H <sub>Ar</sub> )	191–192	62
<b>3g</b>	CH <sub>2</sub> Ph	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.09</u> 11.89	<u>9.28</u> 9.07	0.93 (3H, т, J = 7.2, CH <sub>3</sub> ); 1.65 (2H, м, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 2.53 (2H, т, J = 7.0, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 4.78 (2H, с, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ); 6.30 (1H, с, C(3)-H); 7.2–7.4 (5H, м, H <sub>Ar</sub> )	151–152	58
<b>3h</b>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.12</u> 11.89	<u>9.31</u> 9.07	0.92 (3H, т, J = 7.3, CH <sub>3</sub> ); 1.67 (2H, м, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 2.19 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.58 (2H, т, J = 7.2, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 6.38 (1H, с, C(3)-H); 7.30–7.45 (4H, м, H <sub>Ar</sub> )	214–215	59
<b>3i</b>	Ph	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.38</u> 12.46	<u>9.48</u> 9.50	2.08 (2H, м, C(7)-H); 2.76 (2H, т, J = 7.6, C(6)-H); 2.90 (2H, т, J = 7.6, C(8)-H); 7.4–7.55 (5H, м, H <sub>Ar</sub> )	233–234	69
<b>3j</b>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>12.05</u> 11.96	<u>9.18</u> 9.12	2.09 (2H, м, C(7)-H); 2.18 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.76 (2H, т, J = 7.5, C(6)-H); 2.91 (2H, т, J = 7.5, C(8)-H); 7.3–7.45 (4H, м, H <sub>Ar</sub> )	222–223	55
<b>3k</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>11.88</u> 11.96	<u>9.15</u> 9.12	2.08 (2H, м, C(7)-H); 2.37 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.75 (2H, т, J = 7.6, C(6)-H); 2.90 (2H, т, J = 7.6, C(8)-H); 7.26 (2H, д, J = 8.4, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.34 (2H, д, J = 8.4, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> )	209–210	67

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>3l**</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>11.44</u> 11.30	<u>8.70</u> 8.62	2.08 (2H, м, C(7)-H); 2.75 (2H, т, J = 7.6, C(6)-H); 2.90 (2H, т, J = 7.6, C(8)-H); 7.43 (2H, д, J = 8.7, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.61 (2H, д, J = 8.7, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> )	228–229	53
<b>3m***</b>	2,3-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>10.42</u> 10.34	<u>8.08</u> 7.89	2.10 (2H, м, C(7)-H); 2.77 (2H, т, J = 7.6, C(6)-H); 2.91 (2H, т, J = 7.6, C(8)-H); 7.58 (2H, м, 4'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.87 (1H, д, J = 9.0, 6'-H <sub>Ar</sub> )	232–233	58
<b>6a</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	11.63	8.87	2.40 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.26 (2H, д, J = 8.2, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.37 (2H, д, J = 7.8, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 7.75 (1H, т, J = 8.1, C(3)-H); 8.0 (1H, т, J = 8.1, C(2)-H); 8.26 (1H, д, J = 7.8, C(4)-H); 9.11 (1H, д, J = 9.0, C(1)-H)		
<b>6b</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	<u>11.19</u> 11.13	<u>8.54</u> 8.50	3.82 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 7.13 (2H, д, J = 8.4, 3'- и 5'-H); 7.39 (2H, д, J = 7.8, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 7.72 (1H, т, J = 8.1, C(3)-H); 7.98 (1H, т, J = 8.4, C(2)-H); 8.22 (1H, д, J = 8.1, C(4)-H); 9.08 (1H, д, J = 8.1, C(1)-H)	279–280	11
<b>7a</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>11.57</u> 11.63	<u>8.68</u> 8.87	2.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.29 (2H, д, J = 8.1, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.35 (2H, д, J = 7.8, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 7.62 (1H, т, J = 8.1, C(8)-H); 7.72 (1H, д, J = 8.1, C(6)-H); 7.95 (1H, т, J = 8.1, C(7)-H); 8.31 (1H, д, J = 8.1, C(9)-H)	245–246	23
<b>7b</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	<u>11.25</u> 11.13	<u>8.46</u> 8.50	3.82 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 7.09 (2H, д, J = 9.0, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.34 (2H, д, J = 8.7, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 7.61 (1H, т, J = 8.1, C(8)-H); 7.70 (1H, д, J = 7.8, C(6)-H); 7.94 (1H, т, J = 7.8, C(7)-H); 8.29 (1H, д, J = 8.1, C(9)-H)	234–235	26
<b>8a</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	<u>14.05</u> 13.95	<u>10.57</u> 10.64	3.75 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ); 6.33 (1H, д, J = 6.0, C(6)-H); 6.95 (2H, д, J = 8.0, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.61 (2H, д, J = 8.0, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 8.06 (1H, д, J = 6.0, C(7)-H); 9.09 (1H, с, C(3)-H); 10.57 (1H, с, NH)	276–277	77
<b>8b</b>	Ph	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>14.81</u> 14.73	<u>11.10</u> 11.24	2.06 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.16 (1H, т, J = 7.5, 4'-H <sub>Ar</sub> ); 7.39 (2H, т, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.71 (2H, д, J = 7.3, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 8.02 (1H, с, C(7)-H); 9.14 (1H, с, C(3)-H); 10.71 (1H, с, NH)	242–243	85
<b>8c</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	<u>13.08</u> 2.91	<u>10.00</u> 9.85	2.03 (2H, м, C(7)-H); 2.28 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 2.75 (2H, т, J = 7.8, C(8)-H); 2.85 (2H, т, J = 7.8, C(6)-H); 7.17 (2H, д, J = 8.4, 3'- и 5'-H <sub>Ar</sub> ); 7.54 (2H, д, J = 8.4, 2'- и 6'-H <sub>Ar</sub> ); 8.99 (1H, с, C(3)-H); 10.39 (1H, с, NH)	253–254	62

\* **3a–d, f–h, 8a** R<sup>1</sup> = H, **3e, 8b** R<sup>1</sup> = Me, **3i–m, 8c** R<sup>1</sup>+R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; **3a–c, e, 8a, b** R<sup>2</sup> = H, **3d** R<sup>2</sup> = Me, **3f–h** R<sup>2</sup> = *n*-Pr.

\*\* Найдено, %: Cl 9.62; вычислено, %: Cl 9.54.

\*\*\* Найдено, %: Cl 17.42; вычислено, %: Cl 17.45.

плоская в пределах 0.026 Å, двугранный угол между кольцами S<sub>(1)</sub>N<sub>(1)</sub>C<sub>(1-3)</sub> и N<sub>(1)</sub>N<sub>(2)</sub>C<sub>(3-6)</sub> составляет лишь 1.9°. Геометрические параметры данной циклической системы свидетельствуют о значительной делокализации электронной плотности [8, 9]. Экзоциклический карбоксамидный фрагмент C<sub>(1)</sub>C<sub>(8)</sub>O<sub>(2)</sub>N<sub>(3)</sub>C<sub>(9)</sub> также почти плоский (торсионные углы C<sub>(1)</sub>-C<sub>(8)</sub>-N<sub>(3)</sub>-C<sub>(9)</sub> и O<sub>(2)</sub>-C<sub>(8)</sub>-N<sub>(3)</sub>-C<sub>(9)</sub>: 174.5 и -4.2°) и образует с плоскостью бицикла S<sub>(1)</sub>N<sub>(1)</sub>N<sub>(2)</sub>C<sub>(1-6)</sub> двугранный угол 7.8°. Атом N<sub>(3)</sub> имеет плоскотригональную конфигурацию связей: сумма углов связей 360.0°. Бензольное кольцо C<sub>(9-14)</sub> развернуто относительно плоскости C<sub>(1)</sub>C<sub>(8)</sub>O<sub>(2)</sub>N<sub>(3)</sub>C<sub>(9)</sub> на 28.1°. В кристалле молекулы соединения **8b** связаны в зигзагообразные цепи и образуют межмолекулярные водородные связи N<sub>(3)</sub>-H<sub>(3)···O<sub>(1)</sub> со следующими параметрами: N<sub>(3)</sub>···O<sub>(1)</sub> 2.877(3), H<sub>(3)</sub>···O<sub>(1)</sub> 2.12(3), N<sub>(3)</sub>-H<sub>(3)</sub> 0.81(3) Å, N<sub>(3)</sub>H<sub>(3)</sub>O<sub>(1)</sub> 157(2)°.</sub>

Т а б л и ц а 2

Длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения **8b**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
S <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.740(3)	S <sub>(1)</sub> -C <sub>(3)</sub> -N <sub>(1)</sub>	110.7(2)
S <sub>(1)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.731(3)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(3)</sub> -N <sub>(2)</sub>	124.7(3)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.226(3)	N <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	126.5(3)
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.220(3)	C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	119.4(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.395(3)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5)</sub>	113.0(2)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.373(3)	O <sub>(2)</sub> -C <sub>(8)</sub> -N <sub>(3)</sub>	125.9(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.413(3)	O <sub>(2)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(1)</sub>	118.6(2)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.304(4)	N <sub>(3)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(1)</sub>	115.4(2)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.362(4)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(1)</sub>	112.5(2)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.337(4)	C <sub>(3)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	122.1(2)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.491(4)	C <sub>(3)</sub> -N <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub>	114.3(2)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.354(4)	C <sub>(8)</sub> -N <sub>(3)</sub> -C <sub>(9)</sub>	127.2(2)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.428(4)	C <sub>(2)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(3)</sub>	113.8(2)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.419(4)	C <sub>(1)</sub> -S <sub>(1)</sub> -C <sub>(3)</sub>	90.31(14)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.341(4)	S <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	112.6(2)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и однородностью синтезированных соединений осуществляли с помощью ТСХ (Silufol UV-254, элюент хлороформ-метанол, 9:1). ИК спектры записывали на приборах UR-20, Specord IR-75 и Pye-Unicam в таблетках KBr, спектры ЯМР <sup>1</sup>H – в ДМСO-d<sub>6</sub> на приборе Varian (300 МГц), внутренний стандарт ТМС.

**Рентгеноструктурное исследование** монокристалла соединения **8b** с линейными размерами 0.25 × 0.31 × 0.59 мм проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK $\alpha$ -излучение, отношение скоростей сканирования 2 $\theta$ / $\omega$  = 1.2,  $\theta_{\max}$  = 65°, сегмент сферы 0 < *h* < 12, 0 < *k* < 8, -17 < *l* < 17). Всего было собрано 2306 отражений, из которых 2006 являются симметрически независимыми (*R*<sub>int</sub> = 0.015). Кристаллы соединения **8b** моноклинные, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S, *M* = 285.32, *a* = 11.476(4), *b* = 7.471(4), *c* = 15.395(7) Å,  $\beta$  = 100.62(3)°, *V* = 1297.3 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d* = 1.46 г/см<sup>3</sup>, пространственная группа *P*2<sub>1</sub>/*n*,  $\mu$  = 2.42 см<sup>-1</sup>, *F*(000) = 593. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [10]. В уточнении использовано 1478 отражений с *I* > 3 $\sigma$ (*I*). Все атомы водорода были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и включены в расчет с фиксированными позиционными и

тепловыми параметрами (лишь атом  $H_{(3)}$  был уточнен изотропно). Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [11]. При уточнении была использована весовая схема Чебышева [12] с параметрами: 1.61, 0.90, 1.51, -0.22 и 0.38. Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0.041$  и  $R_w = 0.046$ ,  $GOF = 1.137$ . Полный набор кристаллографических данных, включая координаты атомов и их анизотропные тепловые параметры, депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 155191).

**7-R-2-R<sup>2</sup>-3-R<sup>1</sup>-7,8-Дигидро-4Н,6Н-пирроло[3',4':4,5]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4,6,8-трионы 3а-н; 2-R-2,3,6,7,8,9-гексагидро-1Н-циклопента[*d*]пирроло[3',4':4,5]тиазоло[3,2-а]пиримидин-1,3,9-трионы 3і-м.** Раствор 10 ммоль соответствующего дихлормалеимида **1**, 10 ммоль 2-тиоурацила **2** и 1.52 г (15 ммоль) триэтиламина в 20 мл сухого диоксана кипятят в течение 5 ч. К охлажденной реакционной смеси добавляют 10 мл этанола. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают его этанолом и кристаллизуют из сухого диоксана.

Смеси изомеров **3** и **4** получены в мягких условиях аналогично методике получения смеси изомеров **6а** + **7а** и **6б** + **7б**.

**9-R-9,10-Дигидро-5Н,8Н-пирроло[3',4':4,5]тиазоло[3,2-а]хиназолин-5,8,10-трионы 6а,б; 2-R-2,3-дигидро-1Н,10Н-пирроло[3',4':4,5]тиазоло[2,3-*b*]хиназолин-1,3,10-трионы 7а,б.** К раствору, содержащему 10 ммоль соответствующего дихлормалеимида **1** ( $R = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) и 1.78 г (10 ммоль) 2-тиохиназолна **5** в 25 мл сухого диоксана, при 30–40 °С прибавляют по каплям 1.52 г (15 ммоль) триэтиламина. Затем перемешивают реакционную смесь при 35–45 °С еще 4 ч и оставляют ее на 8 ч при комнатной температуре. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают его небольшим количеством диоксана и водой. Осадок представляет собой смесь изомеров **6** и **7** приблизительно в равном соотношении. Суммарный выход смеси изомеров: 55 (**6а** + **7а**) и 67% (**6б** + **7б**). Фракционной кристаллизацией из сухого диоксана выделены в хроматографически чистом виде соединения **6б** (11%); **7а** (23%); **6а** (26%).

**N<sup>2</sup>-R-6-R<sup>1</sup>-5-Оксо-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-2-карбоксамиды 8а,б; N<sup>2</sup>-(4-метилфенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидроциклопента[*f*]тиазоло[3,2-а]пиримидин-2-карбоксамид (8с)** (табл. 1). Раствор 3 ммоль соответствующего соединения **3**, 0.303 г (3 ммоль) триэтиламина и 1 мл воды (55 ммоль) в 10 мл диоксана кипятят 1 ч и оставляют реакционную смесь при комнатной температуре на 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают небольшим количеством диоксана и водой. Перекристаллизовывают из ДМФА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. R. Katritzky, W. Q. Fan, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 901 (1988).
2. A. R. Katritzky, W. Q. Fan, S. Bayyuk, *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 885 (1989).
3. M. Matsuoka, A. Iwamoto, T. Kitao, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1445 (1991).
4. A. R. Katritzky, W. Q. Fan, *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 1679 (1993).
5. O. Dimroth, *Liebigs Ann. Chem.*, **364**, 183 (1909).
6. В. А. Ковтуненко, В. В. Ищенко, А. К. Тыттин, Ф. С. Бабичев, *ДАН*, **294**, 375 (1987).
7. D. J. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, Oxford, 1996.
8. M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 3216 (1976).
9. В. А. Наумов, О. Н. Катаева, *Молекулярное строение органических соединений кислорода и серы в газовой фазе*, Наука, Москва, 1990, с. 137.
10. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge. CRYSTALS Issue 10. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, Oxford, 1996.
11. A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351 (1968).
12. J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr.*, **A35**, 698 (1979).

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина  
e-mail: otava@carrier.kiev.ua

Поступило в редакцию 06.06.2001

<sup>a</sup>Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094