

А. Д. Дяченко, Э. Б. Русанов<sup>а</sup>, В. Д. Дяченко, А. Н. Чернега<sup>а</sup>,  
С. М. Десенко<sup>б</sup>

**2,3-ДИГИДРО-5,6-ТЕТРАМЕТИЛЕНСПИРО(ЦИКЛОГЕКСАН-  
2-ТИЕНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИН)-4(1H)-ТИОН.**

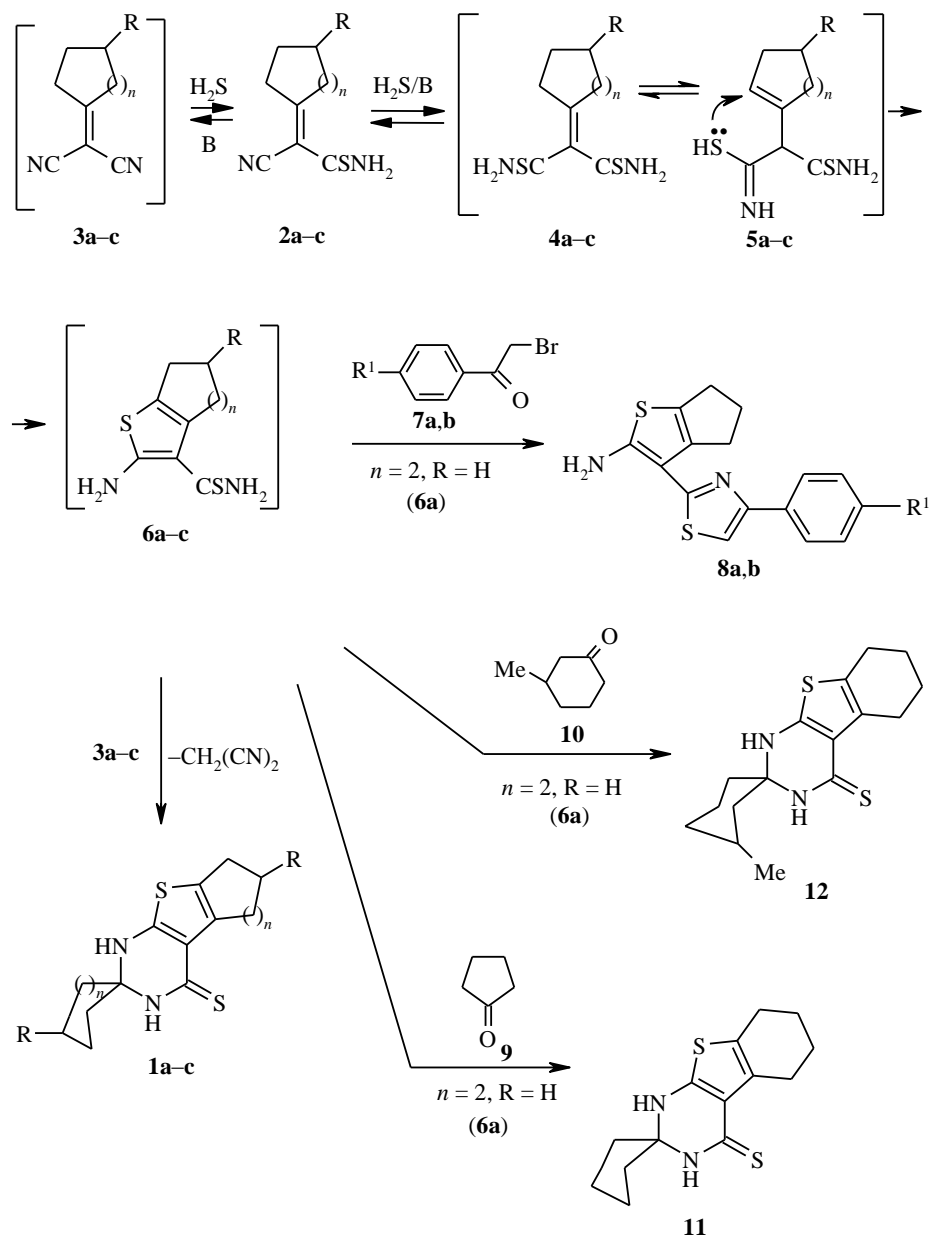
**НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА**

Самоконденсацией циклогексиденцианотиоацетамида получен 2,3-дигидро-5,6-тетраметиленспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тион, строение которого доказано методом РСА. Предложен механизм его образования и изучено алкилирование.

**Ключевые слова:** 2,3-дигидро-5,6-тетраметиленспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тион, тиазолы, циклогексиденцианотиоацетамид, алкилирование, механизм реакции, РСА, самоконденсация.

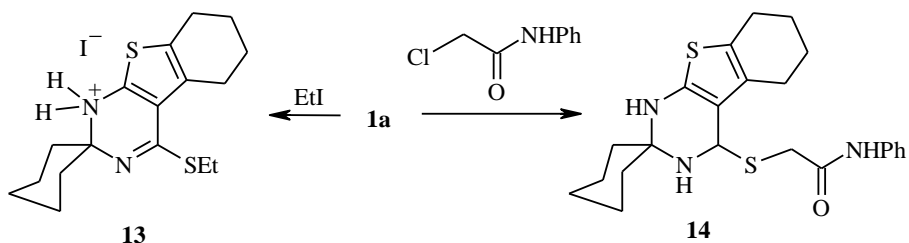
Известна работа по синтезу 2,3-дигидро-5,6-тетраметиленспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тиона (**1a**) – новой потенциально биологически активной спирозамещенной гетероциклической системы [1]. Строение этого соединения было подтверждено только данными элементного анализа. Предложенный метод получения тиона **1a**, выход которого составил 39%, заключался в конденсации цианотиоацетамида с серой и циклогексаном. Продолжая исследования по синтезу спирозамещенных ди- и тетрагидропиридинов на основе циклоалкилиденцианотиоацетамидов **2** [2–5], мы обнаружили, что последние легко самоконденсируются в присутствии аминов в спирте при 20 °С в спирозамещенные пиримидинтионы **1** (см. схему 1).

Это превращение включает, по-видимому, образование в ходе реакции соответствующих циклоалкилиденмалонитрилов **3** и сероводорода как результат обратимости взаимодействия последнего с нитрилами в основной среде [6]. В дальнейшем сероводород присоединяется по цианогруппе алкена **2a–c**, образуя амид **4a–c**, который через таутомер **5a–c** циклизуется в 2-амино-3-тиокарбамоил-4,5-олигометилентиофен **6a–c**. Последний конденсируется с алкеном **3a–c** и при этом получается спирозамещенный тиенопиримидин **1a–c**. Отметим, что образование интермедиата **6** постулировалось в работе [7]. В случае тиоацетамида **2a** введение нами в реакционную смесь фенацилбромидов **7a,b** привело к образованию замещенных тиазолов **8a,b** – как результата реакции Ганча. При том же исходном **2a** конденсацией с промежуточным тиоацетамидом **6a** циклоалканон **9** и **10** были получены соответствующие продукты **11** и **12**. Это дополнительно подтверждает приведенный выше механизм димеризации соединений **2** в гетероциклические системы **1**.



B = N-метилморфолин; **1, 2 a**  $n = 2$ , R = H; **b**  $n = 1$ , R = H; **c**  $n = 2$ , R = Ph;  
**7, 8 a** R<sup>1</sup> = Me, **b** R<sup>1</sup> = Br

Алкилирование тиенопиримидинтиона **1a** этилиодидом в ДМФА привело к образованию иодида 4-этилтиозамещенного тетрагидропиримидина **13**. В то же время алкилирование тиона  $\alpha$ -хлорацетанилидом протекает только в присутствии КОН и приводит к сульфиду **14**



Строение соединения **1a** доказано методом РСА. Общий вид молекулы **1a** показан на рис. 1, основные геометрические параметры приведены в табл. 3. Трициклическая система  $S_{(2)}N_{(1)}N_{(2)}C_{(1-10)}$  плоская лишь в первом приближении: отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости достигают 0.41 Å. С планарной (в пределах 0.01 Å) центральной тиофеновой системой цикла  $C_{(4-9)}$  и  $N_{(1)}N_{(2)}C_{(1-3,10)}$  образуют двугранные углы 1.2 и 9.0°. При этом оба шестичленных кольца заметно неплоские (отклонения атомов от соответствующих среднеквадратичных плоскостей достигают 0.11 и 0.26 Å). Цикл  $C_{(4-9)}$  несколько искажен в сторону конформации *полукресла*: атомы  $C_{(4-6,9)}$  копланарны в пределах 0.006 Å, а атомы  $C_{(7)}$  и  $C_{(8)}$  отклонены в разные стороны от этой плоскости, соответственно, на 0.13 и 0.12 Å. Угол "скручивания" (псевдоторсионный угол между связями  $C_{(4)}-C_{(5)}$  и  $C_{(7)}-C_{(8)}$ ) составляет 11.0°. В гетероцикле  $N_{(1)}N_{(2)}C_{(1-3,10)}$  атомы  $N_{(1)}N_{(2)}C_{(1-3)}$  копланарны в пределах 0.06 Å, а атом  $C_{(10)}$  выходит из этой плоскости на 0.54 Å. Следует отметить, что связь  $S_{(1)}=C_{(1)}$  1.690(5) Å заметно удлинена по сравнению с интервалом 1.60–1.63 Å, характерным для двойной связи  $S=C(sp^2)$  [8]. Наряду с этим межатомное расстояние  $C_{(1)}-N_{(1)}$  1.331(5) сильно укорочено по сравнению с интервалом 1.43–1.45 Å, характерным для одинарных связей  $N(sp^2)-C(sp^2)$  [9, 10]. Очевидно, такое распределение длин связей в молекуле **1a** обусловлено эффективным сопряжением между НЭП атома  $N_{(1)}$  и  $\pi$ -системой двойной связи  $S_{(1)}=C_{(1)}$ . Действительно, конформация молекулы **1a** весьма благоприятна для такого взаимодействия: разворот между указанными электронными системами составляет лишь 6–7°. Атом  $N_{(1)}$  имеет плоскотригональную, а атом  $N_{(2)}$  – пирамидальную конфигурацию связей (сумма валентных углов составляет соответственно 358 и 343°). Циклогексановое кольцо имеет конформацию *кресло* (см. рис. 1). "Уголочки"  $C_{(10,11,15)}$  и  $C_{(12-14)}$  образуют с плоскостью  $C_{(11,12,14,15)}$  двугранные углы 48.6 и 50.1°. Эндоциклические длины связей С–С (1.510–1.523(6), средн. 1.517 Å) и валентные углы (110.8–112.1(3), средн. 111.5°) в пределах ошибки эксперимента совпадают с соответствующими значениями, найденными в молекуле незамещенного циклогексана (С–С 1.510–1.528(11), средн. 1.523 Å; С–С–С 110.4–112.3(4), средн. 111.3°) [11].

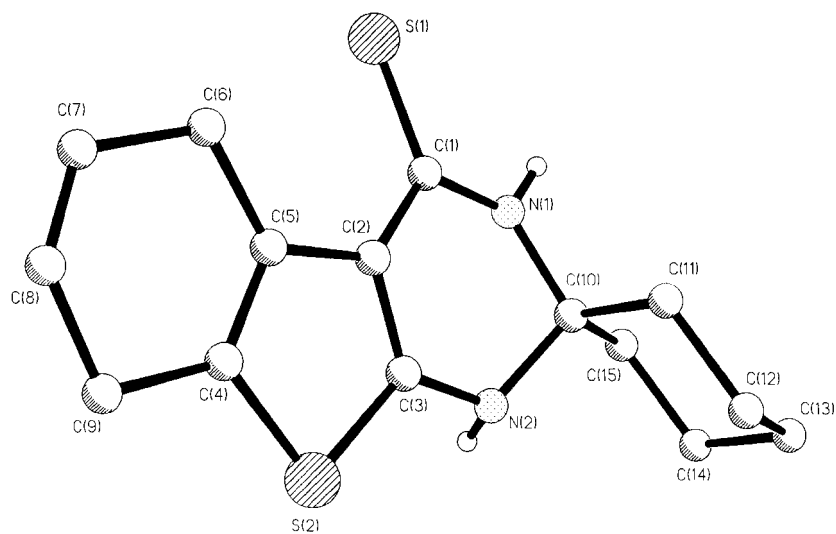


Рис. 1. Общий вид молекулы **1a** с нумерацией атомов.  
Из атомов водорода показаны лишь атомы H<sub>(1)</sub> и H<sub>(2)</sub>

Молекулы соединения **1a** объединены в кристалле силами ван-дер-Ваальса; укороченные межмолекулярные контакты не наблюдаются. Кристаллическая упаковка этого соединения показана на рис. 2.

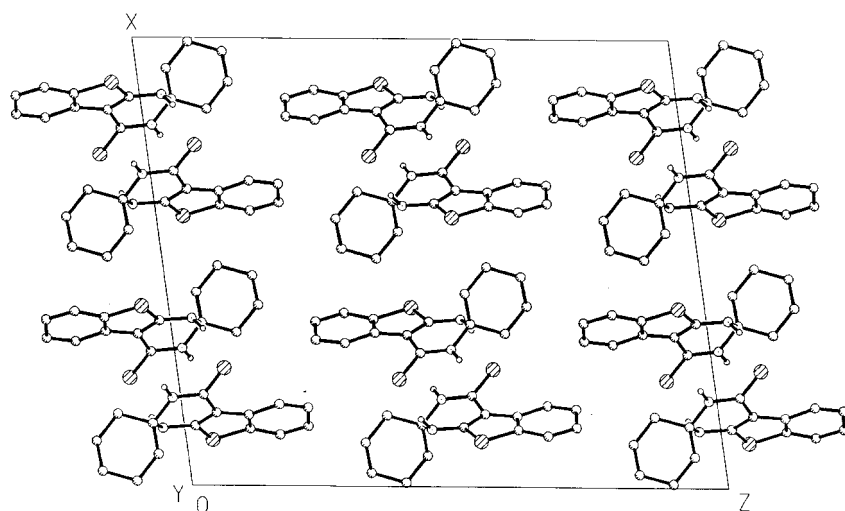


Рис. 2. Кристаллическая упаковка (проекция *ac*) соединения **1a**

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений **1a–c, 8a,b, 11–14**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С *	Выход, %
		С	Н	N		
<b>1a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	61.48	6.72	9.67	255–256	66
		61.60	6.81	9.58		
<b>1b</b>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	58.84	5.91	10.45	227–229	58
		59.05	6.10	10.60		
<b>1c</b>	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	73.11	6.42	6.14	237–239	52
		72.93	6.35	6.30		
<b>8a</b>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	66.01	5.70	8.43	197–199	28
		66.22	5.56	8.58		
<b>8b</b>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	51.88	3.64	7.30	243–245	31
		52.17	3.86	7.16		
<b>11</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	60.22	6.43	9.79	137–139	68
		60.39	6.52	10.06		
<b>12</b>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	62.59	7.11	9.25	221–223	72
		62.70	7.24	9.14		
<b>13</b>	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> IN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	45.30	5.71	6.14	129–131	80
		45.43	5.83	6.23		
<b>14</b>	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	64.72	6.48	9.69	221–223	59
		64.91	6.39	9.87		

\* Кристаллизовали соединения **1a, c, 8a, 11, 12** и **14** – из ДМФА, **1b, 13** – из EtOH, **8b** – из ДМФА–BuOH, 1:1.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики соединений **1a–c, 8a,b, 11–14**

Соединение	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д.	Масс-спектр, m/z (I <sub>отн.</sub> , %)	
		M <sup>+</sup>	Прочие фрагменты
<b>1a</b>	8.60 (1H, уш. с, NH); 7.80 (1H, уш. с, NH); 2.90 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.90 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.10–1.80 (14H, м, 7CH <sub>2</sub> )	292 (84)	259 (36), 249 (100), 236 (41), 167 (19), 81 (45), 53 (38), 41 (62)
<b>1b</b>	8.90 (1H, уш. с, NH); 7.90 (1H, уш. с, NH); 2.90 (2H, т, CH <sub>2</sub> ); 2.30 (2H, к, CH <sub>2</sub> ); 1.10–1.80 (10H, м, 5CH <sub>2</sub> )	–	–
<b>1c</b>	8.70 (1H, уш. с, NH); 7.90 (1H, уш. с, NH); 7.10–7.40 (10H, м, 2Ph); 0.90–3.00 (16H, м, 8CH <sub>2</sub> )	444 (35)	325 (100), 312 (50), 208 (17), 91 (69)
<b>8a</b>	7.57 (2H, д, H <sub>Ar</sub> ); 7.55 (1H, с, тиазолил); 7.52 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7.27 (2H, д, H <sub>Ar</sub> ); 2.54 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.51 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.35 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.80 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> )	326 (100)	298 (20), 265 (11), 147 (26), 115 (15), 91 (10)
<b>8b</b>	7.92 (2H, д, H <sub>Ar</sub> ); 7.68 (1H, с, H <sub>Нет</sub> ); 7.65 (2H, д, H <sub>Ar</sub> ); 7.50 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 2.75 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.55 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.80 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> )	391 (98)	390 (100), 362 (22), 150 (18), 134 (40), 89 (52), 45 (19)
<b>11</b>	9.09 (1H, уш. с, NH); 8.06 (1H, уш. с, NH); 2.92 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.51 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.48–2.00 (12H, м, 6CH <sub>2</sub> )	278 (82)	249 (100), 245 (48), 236 (96), 195 (53), 167 (50), 41 (57)
<b>12</b>	8.85 (1H, уш. с, NH); 7.91 (1H, уш. с, NH); 2.92 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.05 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.13–1.88 (13H, м, CH и 6CH <sub>2</sub> ); 0.83 (3H, д, J = 3.5 Гц, CH <sub>3</sub> )	306 (100)	263 (64), 249 (76), 236 (37), 195 (26), 163 (30), 41 (45)
<b>13</b>	9.72 (1H, уш. с, NH); 8.88 (1H, уш. с, NH); 3.40 (2H, к, SCH <sub>2</sub> ); 2.68 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.54 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.11 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.92 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.53–1.88 (10H, м, 5CH <sub>2</sub> ); 1.38 (3H, т, CH <sub>3</sub> )	320 (46)	291 (22), 277 (100), 264 (11), 128 (6)
<b>14</b>	10.45 (1H, уш. с, NHCO); 8.36 (1H, уш. с, NH); 7.59 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.35 (2H, м, H <sub>Ph</sub> ); 7.11 (1H, м, H <sub>Ph</sub> ); 3.92 (2H, с, SCH <sub>2</sub> ); 1.15–2.20 (18H, м, 9CH <sub>2</sub> )	425 (3)	351 (12), 325 (43), 167 (60), 93 (10), 77 (49), 55 (90), 39 (63)

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения 1a

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
S <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.691(4)	C <sub>(3)</sub> -S <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub>	90.9(2)
S <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.711(4)	C <sub>(1)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(10)</sub>	124.9(4)
S <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.739(4)	C <sub>(3)</sub> -N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub>	114.9(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.327(5)	S <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -N <sub>(1)</sub>	120.0(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.464(5)	S <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	124.6(3)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.371(5)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	115.3(4)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.465(5)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	117.0(3)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.443(5)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub>	130.3(4)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.370(5)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub>	111.7(4)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.450(5)	S <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub>	112.9(3)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.351(6)	N <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub>	125.0(4)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.507(6)	S <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	112.8(3)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.496(5)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(9)</sub>	126.4(4)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.501(7)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub>	111.8(4)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.303(9)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	127.6(4)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.481(8)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	112.2(4)
		C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	122.7(5)
		C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	124.3(6)
		C <sub>(4)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	109.2(4)
		N <sub>(1)</sub> -C <sub>(10)</sub> -N <sub>(2)</sub>	107.8(3)

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ( $U_{\text{экв}}$ ) в структуре 1a

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{экв}}$ , Å <sup>2</sup>
S <sub>(1)</sub>	0.23824(7)	-0.10434(15)	-0.08915(5)	0.0469
S <sub>(2)</sub>	0.39875(8)	0.50621(17)	-0.04959(5)	0.0635
N <sub>(1)</sub>	0.3056(2)	-0.0016(5)	0.01509(14)	0.0393
N <sub>(2)</sub>	0.3730(2)	0.2748(5)	0.04032(15)	0.0397
C <sub>(1)</sub>	0.2975(2)	0.0265(5)	-0.04366(16)	0.0336
C <sub>(2)</sub>	0.3377(2)	0.1818(5)	-0.06332(16)	0.0348
C <sub>(3)</sub>	0.3675(2)	0.3051(5)	-0.02023(17)	0.0379
C <sub>(4)</sub>	0.3729(3)	0.4239(7)	-0.12196(18)	0.0526
C <sub>(5)</sub>	0.3422(2)	0.2518(6)	-0.12314(17)	0.0386
C <sub>(6)</sub>	0.3186(3)	0.1547(6)	-0.18139(17)	0.0486
C <sub>(7)</sub>	0.3257(5)	0.2786(9)	-0.2342(2)	0.1258
C <sub>(8)</sub>	0.3667(5)	0.4268(12)	-0.2306(3)	0.1588
C <sub>(9)</sub>	0.3859(3)	0.5398(8)	-0.1755(2)	0.0775
C <sub>(10)</sub>	0.3629(2)	0.0786(6)	0.05775(16)	0.0343
C <sub>(11)</sub>	0.4308(2)	-0.0331(6)	0.05502(16)	0.0434
C <sub>(12)</sub>	0.4912(2)	0.0324(8)	0.10170(19)	0.0607
C <sub>(13)</sub>	0.4699(3)	0.0259(8)	0.16382(18)	0.0616
C <sub>(14)</sub>	0.4031(2)	0.1389(6)	0.16743(17)	0.0495
C <sub>(15)</sub>	0.3423(2)	0.0745(6)	0.12062(17)	0.0421
H <sub>(1)</sub>	0.283(2)	-0.094(6)	0.0280(17)	0.039(13)
H <sub>(2)</sub>	0.350(2)	0.356(6)	0.0587(17)	0.043(14)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений записывали на приборе ИКС 29 (в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборах Bruker WP-100 SY (100 МГц) (для соединения **1b**), Bruker WM-250 (250 МГц) (для соединений **1a,c**), Bruker AM-300 (300 МГц) (для соединений **11–13**) и Bruker DRX 500 (500 МГц) (для соединений **8a,b, 14**) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Масс-спектры снимали на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ). Температуры плавления определяли на блоке Кофлера. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ (Silufol UV-254, ацетон–гексан, 3:5, проявитель – пары иода).

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

**Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 1a** с линейными размерами  $0.25 \times 0.31 \times 0.51$  мм проведено при  $18^\circ\text{C}$  на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, отношение скоростей сканирования  $\omega/2\theta = 1.2$ ,  $\theta_{\text{max}} = 24^\circ$ , сегмент сферы  $0 \leq h \leq 22$ ,  $0 \leq k \leq 9$ ,  $-26 \leq l \leq 26$ ). Всего было собрано 1902 отражения, из которых 1647 являются симметрически независимыми ( $R_{\text{int}} = 0.014$ ). Кристаллы соединения **1a** моноклинные,  $a = 18.966(3)$ ,  $b = 7.090(1)$ ,  $c = 22.538(4)$  Å,  $\beta = 97.86(1)^\circ$ ,  $V = 3002.2$  Å $^3$ ,  $M = 290.44$ ,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.29$  г/см $^3$ ,  $\mu = 3.29$  см $^{-1}$ , пространственная группа  $c2/c$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [12]. В уточнении использовано 1125 отражений с  $I > 3(I)$  (180 уточняемых параметров, число отражений на параметр 6.3). Большинство (80%) атомов Н выявлено из разностного синтеза электронной плотности, положения остальных рассчитаны геометрически. В расчет атомы Н были включены с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Только атомы  $\text{N}_{(1)}$  и  $\text{N}_{(2)}$ , связанные, соответственно, с атомами  $\text{N}_{(1)}$  и  $\text{N}_{(2)}$ , уточнены изотропно. При уточнении была использована весовая схема Чебышева [13] с параметрами 0.69, 0.51, 0.60, 0.17 и 0.17. Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0.041$  и  $R_w = 0.043$ , GOF = 1.166. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0.29 и  $-0.23$  е/Å $^3$ . Координаты атомов приведены в табл. 4.

**2,3-Дигидро-5,6-тетраметиленспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тион (1a)**, **2,3-дигидро-5,6-триметиленспиро(циклогептан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тион (1b)** и **2,3-дигидро-5,6-тетраметиленспиро(4-фенилциклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тион (1c)**. Смесь 10 ммоль соответствующего циклоалкилденцианоацетамида **2** и 1.1 мл (10 ммоль) *N*-метилморфолина в 15 мл этанола при  $20^\circ\text{C}$  перемешивают 2 ч и далее выдерживают 1 сут при той же температуре. Осадок продукта **1a–c** отфильтровывают, промывают спиртом и гексаном.

**2-(2'-Амино-4',5'-тетраметилентиенил-2')-4-(4'-метилфенил)тиазол (8a)** и **2-(2'-амино-4',5'-тетраметилентиенил-2')-4-(4'-бромфенил)тиазол (8b)**. Смесь 1.8 г (10 ммоль) амида **2a** и 1–2 капли *N*-метилморфолина в 15 мл спирта перемешивают 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Затем в реакционную массу добавляют 10 ммоль соответствующего фенацилбромида **7** и перемешивают 4 ч, после чего выдерживают при комнатной температуре 1 сут. Осадок продукта **8a,b** отфильтровывают, промывают водой, спиртом и гексаном.

**2,3-Дигидро-5,6-тетраметиленспиро(циклопентан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тион (11)** и **2,3-дигидро-5,6-тетраметиленспиро(3'-метилциклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин)-4(1H)-тион (12)**. Смесь 1.8 г (10 ммоль) ацетамида **2a**, 1.1 мл (10 ммоль) *N*-метилморфолина и 10 ммоль кетона **9** или **10** в 20 мл спирта перемешивают 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ , после чего нагревают до кипения и фильтруют через складчатый фильтр. Образовавшийся в фильтрате через 48 ч осадок продукта **9** или **10** отфильтровывают, промывают спиртом и гексаном.

**Иодид 2,3-дигидро-5,6-тетраметилен-4-этилтиоспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидиния) (13)**. Смесь 1.5 г (5 ммоль) пиримидинтиона **1a** и 0.4 мл (5 ммоль)  $\text{EtI}$  в 10 мл ДМФА перемешивают 4 ч при  $20^\circ\text{C}$  и выдерживают при той же температуре 1 сут. Образовавшийся осадок соли отфильтровывают, промывают спиртом и гексаном.

**2,3-Дигидро-5,6-тетраметилен-4-фенилкарбаомилметилтиоспиро(циклогексан-2-тиено[2,3-*d*]пиримидин) (14)**. К суспензии 2.9 г (10 ммоль) тиона **1a** в 10 мл ДМФА при  $20^\circ\text{C}$  и перемешивании последовательно прибавляют 5.6 мл (10 ммоль) 10% водного раствора KOH и 1.7 г (10 ммоль)  $\alpha$ -хлорацетанилида, после чего перемешивают еще 4 ч. Затем реакционную смесь разбавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Образовавшийся осадок продукта **14** отфильтровывают, промывают водой, спиртом и гексаном.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Кузнецов, *Хим.-фарм. журн.*, № 7, 61 (1991).
2. В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов, *ХГС*, 208 (1998).
3. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. Н. Нестеров, В. П. Литвинов, *ЖОрХ*, **33**, 1580 (1997).
4. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1849 (1997).
5. В. Д. Дяченко, С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов, *ХГС*, 1533 (1997).
6. Е. Н. Зильберман, *Реакции нитрилов*, Химия, Москва, 1972.
7. К. Gewald, R. Schindler, *J. Prakt. Chem.*, **332**, 223 (1990).
8. И. Харгиттаи, *Структурная химия соединений серы*, Наука, Москва, 1986.
9. R. W. Alder, N. C. King, T. J. Mellor, V. W. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 173 (1976).
10. M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 3246 (1976).
11. R. Kahn, R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 131 (1973).
12. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford*, 1996.
13. J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr.*, **A35**, 698 (1979).

Луганский государственный педагогический  
университет им. Тараса Шевченко,  
Луганск 91011, Украина  
e-mail: kgb@lgpi.lugansk.ua

Поступило в редакцию 03.07.2000

<sup>a</sup>Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094  
e-mail: iochkiev@ukrpack.net

<sup>b</sup>Харьковский национальный университет  
им. В. Н. Каразина, Харьков 61077, Украина  
e-mail: desenko@univer.kharkov.ua

---