

6. В трехтубусную колбу, снабженную термометром, мешалкой и водяным холодильником, помещают 13,8 г (0,3 моля) 85% муравьиной кислоты, 3,7 г катионообменной смолы КУ-2 (Н форма) и в течение 10 мин прикапывают 30 г (0,6 моля) гидразингидрата. Смесь нагревают 2 ч при 110—120° с одновременной отгонкой азеотропа гидразингидрата с водой. Температуру реакционной смеси повышают до 140° и продолжают нагревание при этой температуре 5 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры, застывшую реакционную массу растворяют в 20 мл кипящего этанола, отфильтровывают катализатор. От фильтрата отгоняют спирт до образования кристаллической массы, её отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход 11,6 г (92%) 1-амино-1,3,4-триазола с т. пл. 82—83°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Herber P. M., Garrison J. C. — J. Org. Chem., 1954, № 7, p. 872
2. Синтезы гетероциклических соединений, 1964, т. 6, с. 17.
3. Пат. 713556 (1971), Япония Mitzushima R., Saito I. M., Shima H., Hatada A. — С. А., 1972, т. 75, р. 3367.
4. Кост А. П., Генц Ф. — Вестник МГУ, 1959, № 4, с. 187.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 481—483 (1991 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.816/818.1:547.821

СИНТЕЗ 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ТИО-3-ЦИАНО-1,2,7,8-ТЕТРАГИДРО-5Н-ПИРАНО(ТИОПИРАНО)/4,3-В/ПИРИДИНОВ.

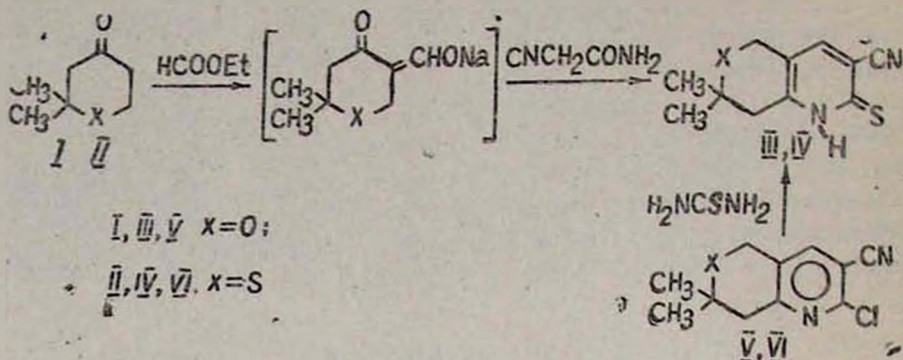
С. Г. ПИЛОСЯН, В. В. ДАБАЕВА и А. С. НОРАВЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 X 1990

Ранее нами был осуществлен синтез 2-хлор-3-цианопроизводных пиридинов, конденсированных с тетрагидропирановым(-тиопирановым) и пиперидиновым гетерокольцами [1]. В настоящей работе исследованы два метода синтеза соответствующих 2-тио-3-цианопроизводных как исходных для построения новых гетероциклических соединений тиенопиридинового ряда, обладающих потенциальной биоактивностью. Методом «а» формилированием 2,2-диметилтетрагидропиран(-тиопиран)-4-олов (I, II) [2, 3] этилформилатом в присутствии метилата натрия получены натриевые производные 5-гидроксиметилтетрагидропиран(тиопиран)-4-олов. Последние без выделения из реакционной среды подвергнуты гидролизу и дальнейшей циклоконденсации с тиоцианацетамидом с образованием 2-тио-3-цианопроизводных III, IV с 40—50% выходами. Метод «б» заключается в тиодехлорировании ранее синтезированных хлорнитрилов V, VI [1] под дей-

ствием тиомочевины. Последний обеспечивает 90—95% выходы целевых 2-тионов, что, безусловно, свидетельствует в его пользу.



Строение синтезированных соединений доказано ИК и ПМР спектральными методами, а также данными элементного анализа. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках «Silufol UV-254» с применением системы эфир—бензол—метанол, 3:1:0,5; проявление—парами йода.

7,7-Диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-пирано/4,3-в/пиридин (III) и 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-тиопирано/4,3-в/пиридин (IV). Метод «а». К смеси 1,28 г (0,01 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она [2] и 1,1 г (0,015 моля) этилового эфира муравьиной кислоты, охлажденной до 0—5°, прибавляют метанольный раствор метилата натрия, приготовленный из 0,23 г (0,01 моля) металлического натрия и 3 мл абс. метилового спирта. Выпавший осадок натриевого производного 2,2-диметилгидроксиметилтетрагидропиран-4-она оставляют на ночь при комнатной температуре, затем охлаждают до 0—5°, прибавляют 5 мл холодной воды. Далее при перемешивании прибавляют 0,2 мл диэтиламина и раствор 0,96 г (0,01 моля) тиоцианацетамида в 3 мл воды. Реакционную смесь нагревают при 35° в течение 6 ч, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, метанолом и высушивают. Получают 0,9 г (40,9%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-пирано-4,3-в/пиридина (III), т. пл. 244—245° (этанол), R_f 0,79. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1150—1260 (C=O); 1610 (N—C≡C, сопр.); 2240 (C≡N); 3030, 3130, 3200 (NH). Спектр ПМР (ДМСO— d_6), δ , м. д.: 7,86 с (1H, CH); 4,46 с (2H, 5—CH₂); 2,63 с (2H, 8—CH₂); 1,16 с [(6H, 7—(CH₃)₂]. Найдено, %: C 59,75; H 5,30; N 12,40; S 14,56. М 220, 229. C₁₁H₁₂N₂OS. Вычислено, %: C 59,97; H 5,49; N 12,72; S 14,56.

Аналогично вышесказанному опыту из 1,44 г (0,01 моля) 2,2-диметилтетрагидротииопиран-4-она (II) [3] получают 1,2 г (50,7%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-тиопирано/4,3-в/пиридина (IV), т. пл. 249—250° (этанол), R_f 0,67. Спектр ПМР (пиридин— d_6), δ , м. д.: 7,60 с (1H, CH); 3,60 уш. с. (2H, 5—CH₂); 2,96 уш. с. (2H,

8— CN_2); 1,26 с [6H, 7— $(\text{CH}_3)_2$] Найдено, %: С 55,71; Н 5,23; N 11,76; S 27,14. М 236, 365. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 55,89; Н 5,12; N 11,85; S 27,13.

Метод «б». Раствор 2,2 г (0,01 моля) 7,7-диметил-2-хлор-3-циано-7,8-дигидро-5H-пирано/4,3-в/пиридина (V) [1] и 2,2 г (0,03 моля) тиомочевины в 30 мл абс. этилового спирта кипятят 5 ч. Отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 15 мл 2 н раствора NaOH и перемешивают при комнатной температуре 30 мин. Затем смесь отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют уксусной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 2,1 г (95,3%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5H-пирано/4,3-в/пиридина, т. пл. 244—245° (этанол). Аналогично из 2,4 г (0,01 моля) 7,7-диметил-2-хлор-3-циано-7,8-дигидро-5H-тиопирано/4,3-в/пиридина (V) [1] получают 2,1 г (88,8%) 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5H-тиопирано/4,3-в/пиридина (IV), т. пл. 249—250° (этанол). Константы соединений III, IV полностью совпадают с приведенными в методе «а».

ЛИТЕРАТУРА

1. Пидосян С. Г., Дабасева В. В., Енокян Б. Д., Абгарян Э. А., Нораян А. С.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 687.
2. Назаров И. Н., Торгов И. В., Терехова Л. Н.—Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 1, с. 50.
3. Ивртян С. А., Нораян А. С., Жамагорцян В. Н.—Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, № 1, с. 124.