

УДК 548.737

ОСОБЕННОСТИ АЦИЛИРОВАНИЯ И ГИДРОЛИЗА ЭТИЛ 3-МЕТИЛ-6-(4-ЭТОКСИФЕНИЛ)-6,7-ДИГИДРО- 5Н-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[3,4-В][1,3,4]ТИАДИАЗИН- 7-КАРБОКСИЛАТА

В.А.Янченко, А.М.Демченко

Черниговский государственный педагогический университет им. Т.Г.Шевченко,
14038, г. Чернигов, ул. Гетьмана Полуботка, 53. E-mail: demch@cn.relc.com*Ключевые слова:* этил 3-метил-6-(4-этоксифенил)-6,7-дигидро-
5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-В][1,3,4]тиадиазин-7-карбоксилат; ацилирование; гидролиз

Ранее нами был разработан метод синтеза производных этил 6,7-дигидро-5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-В][1,3,4]тиадиазин-7-карбоксилата [1,2] алкилированием 4-(1-арилметилиденамино)-4Н-1,2,4-триазол-3-тионов эфиром монохлоруксусной кислоты в присутствии избытка основания. С учетом того факта, что биоактивность многих препаратов определяется наличием в них ацетильных групп [3], в настоящем сообщении нами показано, что при обработке этил 3-метил-6-(4-этоксифенил)-6,7-дигидро-5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-В][1,3,4]тиадиазин-7-карбоксилата **1** избытком уксусного ангидрида наблюдается образование продукта ацетилирования по положениям 5 и 7 гетероциклической системы **2**. В его ПМР-спектре имеется однопротонный синглет C₍₆₎H-протона при 8.21 м.д. и шестипротонный синглет двух ацетильных групп при 2.32 м.д.

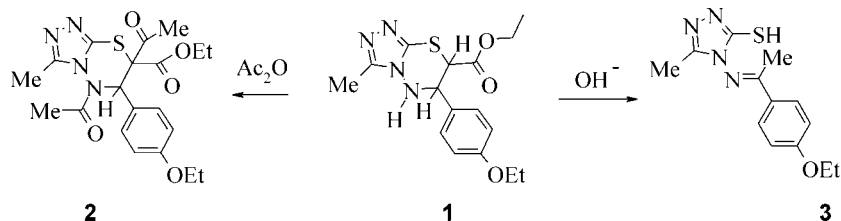
Щелочной гидролиз эфира **1** не приводит к соответствующей карбоновой кислоте, а сопровождается неожиданным раскрытием тиадиазинового цикла и образованием 4-[1-(4-этоксифенил)этилиденамино]-5-метил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола **3** (схема).

Спектры ПМР соединений измерены на приборе "Bruker-300" с рабочей частотой 299,945 МГц

(растворы в ДМСО-d₆, внутренний стандарт — ТМС).

Этил 5,7-диацетил-6-(4-этоксифенил)-3-метил-6,7-дигидро-5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-В][1,3,4]тиадиазин-7-карбоксилат (**2**). Смесь 1 г соединения **1** и 10 мл уксусного ангидрида кипятили 2 ч с обратным холодильником, охлаждали и выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и кристаллизовали из этанола. Выход — 0,81 г (65%). Т.пл. — 77-79°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,18 т (3Н, CH₃); 1,35 т (3Н, CH₃); 2,26 с (3Н, CH₃); 2,32 с (6Н, CH₃); 4,12 к (2Н, CH₂); 4,14 м (4Н, 2CH₂); 7,01 и 7,85 дд (4Н, C₆H₄); 8,21 с (1Н, NH). Найдено, %: N 13,1. C₂₀H₂₄N₄O₅S. Вычислено, %: N 12,9.

4-[1-(4-Этоксифенил)этилиденамино]-5-метил-4Н-1,2,4-триазоло-3-тиол (**3**). Смесь 1 г соединения (**2**) и 10 мл 5% раствора NaOH кипятили 1 ч, охлаждали и нейтрализовали соляной кислотой до рН7. Осадок фильтровали, промывали водой, сушили и кристаллизовали из этанола. Выход — 0,43 г (55%). Т.пл. — 187-189°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,36 т (3Н, CH₃); 2,19 с (3Н, CH₃); 2,25 с (3Н, CH₃); 4,12 к (2Н, CH₂); 7,07 и 7,98 дд (4Н, C₆H₄); 13,6 с (1Н, SH). Найдено, %: N 20,1. C₁₃H₁₆N₄O₅S. Вычислено, %: N 20,3.



Схема

Литература

1. Янченко В.А., Малышев В.В., Демченко А.М., Лозинский М.О. // ХГС. — 2003. — №4. — С. 631.
2. Демченко А.М., Янченко В.А., Гутов А.В. и др. // ЖОФХ. — 2007. — Т. 5, №3. — С. 41.
3. Negwer M. Organic-chemical drugs and their synonyms. — Berlin: Akademie-Verlag, 1987. — P. 230-239.

Надійшла до редакції 26.05.2009 р.