

Д. Б. Нилов<sup>1,2</sup>, А. В. Кадушкин<sup>2</sup>, В. Г. Граник<sup>3</sup>

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1,6-ПОЛИМЕТИЛЕН-5-ЦИАНО-1,3,2λ<sup>5</sup>-ДИАЗАФОСФИНАН-2,4-ДИТИОНОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИЕЙ ЕНАМИНОВ С СИСТЕМОЙ P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/ПИРИДИН\*<sup>1</sup> ЦХЛС-ВНИХФИ, Москва, e-mail: nilov22@hotmail.com.<sup>2</sup> НИИ Комбинаторной Химии (Кембридж Корпорейшн), Москва;<sup>3</sup> Государственный научный центр по антибиотикам, Москва.

Известно, что ароматические и гетероароматические соединения, содержащие в *орто*-положениях amino- и карбамоильные (тиокарбамоильные) группы, способны под воздействием пентасульфида фосфора в присутствии пиридина трансформироваться в конденсированные 1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тионы [2 – 7]. Подобное расположение “активных” заместителей (NHR, CONHR или CSNHR) характерно и для некоторых неароматических систем, например, для енаминоамидов. Представлялось интересным исследовать вопрос о возможности синтеза на основе этих соединений производных 1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинана, не содержащих аннелированного ароматического (гетероароматического) цикла.

В качестве исходных соединений были выбраны 2-(β-циано-β-карбамоил)метиленил-пирролидин, -пиперидин и -гексагидроазепин (Ia – в), полученные взаимодействием O-метилбутиро-, валеро- и капро-лактимов (IIa – в) с α-цианоацетамидом [8]. Реакция Ia – в с пентасульфидом фосфора в присутствии пиридина приводит к 1,6-полиметиленил-5-циано-2-меркапто-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2,4-дитионам, которые выделяются в виде сольватов с пиридином переменного состава (IIIa – в).

Первым этапом взаимодействия енаминоамидов Ia – в с P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> является образование промежуточных тиокарбамидов (IVa – в), что подтверждается наличием примеси енаминоацетамида IVб в продукте реакции Ib с P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (по данным масс-спектра). Один из таких тиокарбамидов (IVa) был специально синтезирован взаимодействием

цианоацетамида с O-метилбутиролактимом; IVa также взаимодействует с системой P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-пиридин, давая диазафосфинан IIIa.

В продолжение исследований было установлено, что диазафосфинан IIIa также образуется при взаимодействии енаминонитрила (V), получаемого из O-метилбутиролактима и малондинитрила [9], с пентасульфидом фосфора в пиридине. В этом случае первой стадией процесса, по-видимому, является ацилирование пентасульфидом фосфора по пирролидиновой NH-группе; образующийся сероводород реагирует с нитрильной группой, образуя тиокарбамид, циклизующийся в диазафосфинан IIIa (схема 1).

Содержание пиридина в образующихся сольватах (III) зависит от многих факторов и изменяется при длительном хранении. В связи с этим для соединений IIIa – в элементный анализ не проводился и их строение подтверждено методом масс-спектрологии и последующими превращениями. Так, в масс-спектре соединения IIIa наблюдается молекулярный пик *m/z* (*I*<sub>отн</sub> %): 261(33) [M]<sup>+</sup> и фрагментация 228(27) [M–SH]<sup>+</sup>, 196(8) [M–SH–S]<sup>+</sup>, 169(27) [M–SH–S–CN]<sup>+</sup>, 151(10) [M–SH–S–PN]<sup>+</sup>, 79(100) [пиридин]<sup>+</sup>.

Сольват IIIa был введен в реакцию с более основным амином — пиперидином, при этом была получена стабильная соль (VI), охарактеризованная не только спектральными методами (см. эксперимент), но и методом элементного анализа. Интересна также реакция сольвата IIIa с диэтилацеталем диметилформаида: вопреки ожиданиям, S-алкилирования не произошло, а был вы-

\* Предварительное сообщение на эту тему см. [1].

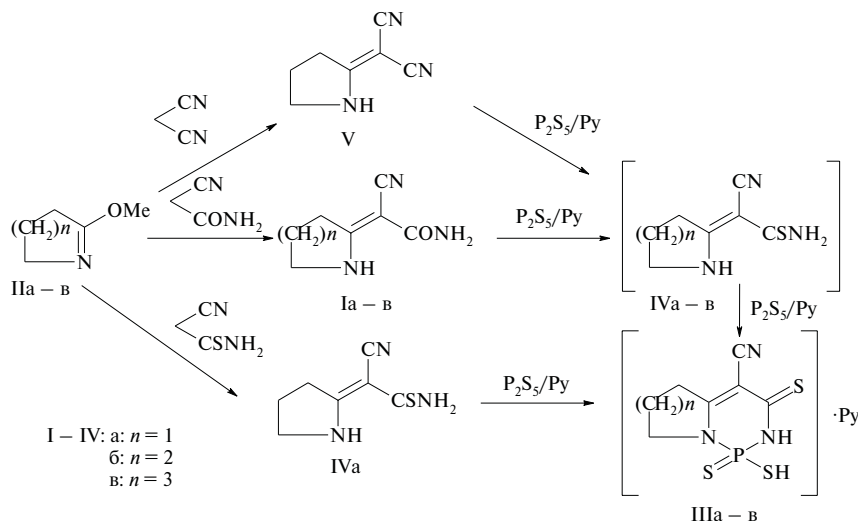
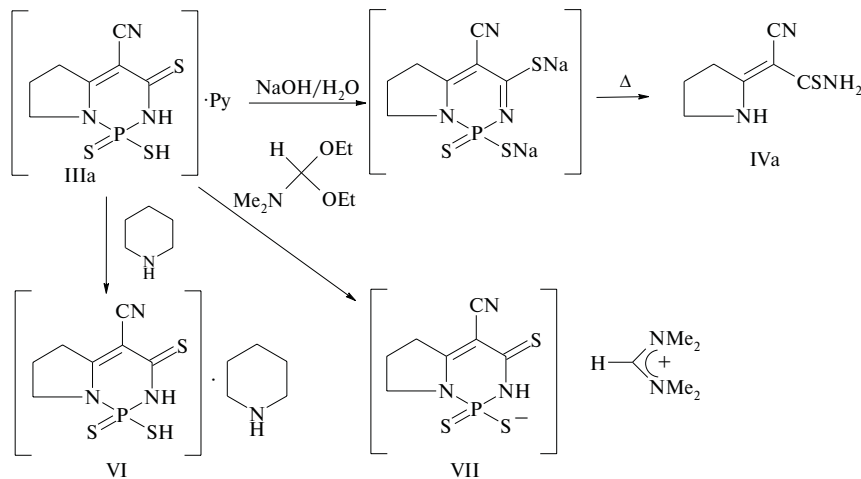


Схема 1



делен продукт (VII), представляющий собой амидиниевую соль, состав которой подтвержден элементным анализом.

Следует отметить, что полученные диазафосфинины достаточно легко разрушаются в щелочных условиях. Так, при кратковременном кипячении в водной щелочи соединения IIIa образуется тиокарбамид IVa (см. схему 2).

Соединения IIIa – в являются удобными объектами для получения диазафосфинанов, имеющих в фосфорсодержащем гетероцикле амино-функцию (схема 3). Такая трансформация предусматривает первоначальное алкилирование в основной среде; получение Na-производного проводили в мягких условиях (с использованием MeONa или NaOH без нагревания). Алкилирование этой соли галоидными алкилами, диметил- или диэтилсульфатом приводит к устойчивым 2,4-диалкилмеркаптопроизводным (VIIIa – ж), строение которых подтверждается спектрами ЯМР. Так, для VIIIб в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 1,18 (т, 3H, P-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,27 (т, 3H, 4-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,08 (м, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 2,56\* (м, 1H, P-S-CHa); 2,68\* (м, 1H, P-S-CHb,  $3J_{\text{P, SCHa}} = {}^3J_{\text{P, SCHb}} = 16,1$  Гц,  ${}^2J_{\text{SCHa, SCHb}} = 13,2$  Гц); 3,07 (квint, 2H, 4-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,17 (м, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 3,91\* (м, 1H,  $\gamma$ -CHa); 4,00\* (м, 1H,  $\gamma$ -CHb),  ${}^2J_{\gamma\text{-CHa}, \gamma\text{-CHb}} = 10,9$  Гц. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 14,5 (C<sub>4</sub>-SCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 15,3

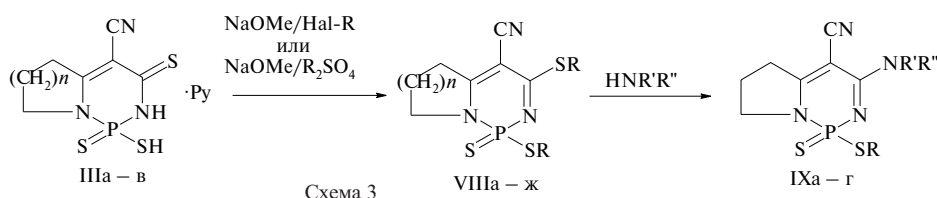
(P-SCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{P, CH}_3} = 6,1$  Гц); 19,7 (C $\beta$ ,  $J_{\text{P, C}\beta} = 6,1$  Гц); 24,8 (C<sub>4</sub>-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{P, CH}_2} = 2,3$  Гц); 28,4 (C $\alpha$ ,  $J_{\text{P, C}\alpha} = 4,6$  Гц); 34,9 (P-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{P, CH}_2} = 3,1$  Гц); 52,3 (C $\gamma$ ), 81,7 (C<sub>5</sub>,  $J_{\text{P, C}_5} = 22,2$  Гц); 115,7 (CN); 172,2 (C<sub>6</sub>); 174,0 (C<sub>4</sub>,  $J_{\text{P, C}_4} = 16,8$  Гц).

Известно [7, 10], что 4-алкилтиозамещенные 1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинаны способны реагировать с аминами, образуя 4-аминозамещенные продукты. Использование VIIIб и VIIIг в этой реакции привело к получению соединений (IXa – г) (см. схему 3).

Следует отметить, что реакция аминирования протекает региоселективно, и только SR-группа в положении 4 обменивается на аминогруппу. Доказательством этого являются приведенные в экспериментальной части данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

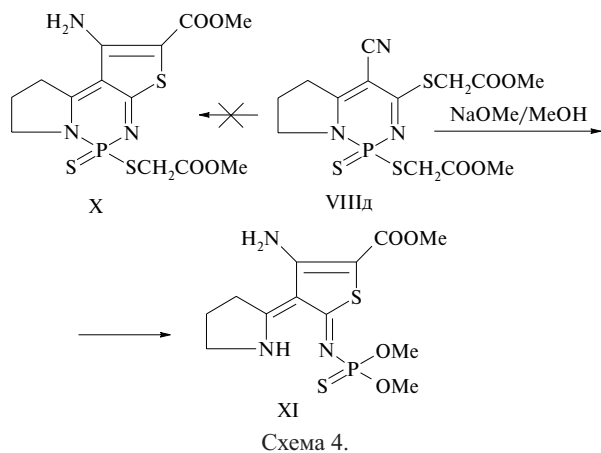
Известно, что соединения типа VIIIд и VIIIе, содержащие в *орто*-положении к CN-группе активное метиленовое звено, способны вступать во внутримолекулярную циклизацию Торпа-Циглера [11]. Однако после обработки VIIIд раствором метилата натрия в метаноле получилось соединение, масс-спектр которого ( $m/z$  M<sup>+</sup> 363) не соответствовал ожидаемому трициклу (X) ( $m/z$  M<sup>+</sup> 405): см. схему 4. В то же время в ИК-спектре этого соединения отсутствовала характерная полоса поглощения CN-группы при  $\sim 2200$  см<sup>-1</sup> и присутствовали сигналы NH-группы при 3340 и 3460 см<sup>-1</sup>, что свидетельствовало о том, что циклизация Торпа-Циглера реализовалась. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ) продукта

\* Незэквивалентность метиленовых протонов вызвана наличием в молекуле асимметрического атома P.



VIIIa – ж: а:  $n = 1$ , R = Me  
б:  $n = 1$ , R = Et  
в:  $n = 3$ , R = Me  
г:  $n = 1$ , R = CH<sub>2</sub>Ph  
д:  $n = 1$ , R = CH<sub>2</sub>COOMe  
е:  $n = 1$ , R = CH<sub>2</sub>COOEt  
ж:  $n = 2$ , R = CH<sub>2</sub>Ph

IXa – г: а: R = Et, R' = H, R'' = CH<sub>2</sub>Ph  
б: R = Et, R', R'' = морфин  
в: R = Et, R' = H, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Me  
г: R = CH<sub>2</sub>Ph, R' = H, R'' = CH<sub>2</sub>Ph



наблюдаются сигналы метиленовых протонов пирролидинового цикла при  $\delta$ , м.д.: 2,13 (кварт 2H, CH<sub>2</sub>); 3,35 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 3,84 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); сигнал NH<sub>2</sub> при  $\delta$  6,57 м.д. уш. с. (2H), сигнал NH при  $\delta$  12,12 м.д. (1H) и присутствуют три сходных синглета CH<sub>3</sub>-протонов при 3,59, 3,63 и 3,65 м.д. (каждый по 3H).

Сопоставление полученных спектральных данных и данных элементного анализа позволило предположить, что в данном случае произошло раскрытие диазафосфинана — нового цикла с разрывом одной N-P-связи и связи P-S, т.е. получено соединение, соответствующее структурной формуле (XI).

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что  $\beta$ -энаминокарбамиды и  $\beta$ -энамидонитрилы способны вступать в серию последовательных превращений при обработке их P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> в пиридине с образованием производных 1,6-полиметилен-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинана. Некоторые свойства этих бициклических соединений были изучены.

#### Экспериментальная химическая часть

Спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР получены на спектрометре Unity + 400 (Varian), внутренний стандарт — TMC. Масс-спектры получены на приборе SSQ-710 (Finnigan) при прямом вводе образца в источник ионов, температура ионизационной камеры 180 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. ИК-спектры записаны на спектрометре Perkin-Elmer 599 в виде паст в вазелиновом масле. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществлялся хроматографически на пластинках Silufol UV-254, проявление в УФ-свете. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Найденные величины элементных анализов соответствуют вычисленным.

Выходы в реакциях с соединениями IIIa – в рассчитаны с некоторым приближением, принимая содержание пиридина 1 моль на 1 моль диазафосфинана.

**1,6-Полиметилен-5-циано-2-меркапто-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинан-2,4-дитионы (сольваты с пиридином) (IIIa – в).** К тщательно растертой смеси 26,6 г (120 ммоль) пентасульфида фосфора и 15,1 г (100 ммоль) энамина Ia – в добавляют 25 мл сухого пи-

ридина, кипятят при перемешивании 1 ч, добавляют 100 мл бензола, кипятят еще 5 мин, охлаждают до 20 °С, декантируют бензол, к маслообразному остатку добавляют 150 мл холодной воды и перемешивают 2–3 ч до полного превращения масла в светло-желтый осадок, который отфильтровывают и промывают большим количеством воды и метанола (см. таблицу).

**2-(2'-Циано-2'-тиокарбамоил)метиленипирролидин (IVa).** А. Смесь 2,12 г (20 ммоль) О-метилбутиролактима и 2,12 г (20 ммоль)  $\alpha$ -цианотиоацетамида кипятят 3 ч в 7 мл ДМФА, охлаждают, добавляют 10 мл пропанола-2, выпавший осадок отфильтровывают (см. таблицу).

Б. Раствор 3,4 г соединения IIIa в смеси 15 мл 5 % водного NaOH и 5 мл этанола кипятят в течение 0,5 ч, охлаждают, добавляют водный HCl до слабокислой реакции, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой и этанолом.

ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{м}^{-1}$ : 3340, 3280 и 3160 (NH, NH<sub>2</sub>); 2180 (CN). Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ ): 167(100) [M]<sup>+</sup>, 139(32) [M–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 134(70) [M–SH]<sup>+</sup>, 60(10) [CSNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**1,6-Триметилен-5-циано-2-меркапто-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинан-2,4-дитион, соль с пиперидином (VI).** Смесь 0,85 г (2,5 ммоль) пиридинового сольвата диазафосфинана IIIa и 1 мл пиперидина кипятят 10 мин, охлаждают, реакцию массу растирают с пропанолом-2 и отфильтровывают. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>),  $\delta$  м.д.: 1,56, 1,63 и 3,01 м (10H, пиперидиновые CH<sub>2</sub>); 2,00 (квин, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 2,93 (т, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3,95 (т, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 8,8 (уш. с, 2H, NH<sub>2</sub>). Масс-спектр  $m/z$  M<sup>+</sup> 261.

**1,6-Триметилен-5-циано-2-меркапто-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинан-2,4-дитион, соль с N,N,N',N'-тетраметилформамидином (VII).** К суспензии 1,84 г (5 ммоль) пиридинового сольвата IIIa в 10 мл метанола добавляют 2,2 г (15 ммоль) диэтилацеталя ДМФА, при этом исходное растворяется и через 1 мин выпадает продукт. Реакционную смесь перемешивают еще 5 мин, продукт отфильтровывают и промывают метанолом. ИК-спектр (KBr)  $\nu/\text{см}^{-1}$  2190 (C $\equiv$ N), 1690 (C=C).

**1,6-Триметилен-5-циано-2,4-ди(метилмеркапто)-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинан-2-тион (VIIIa).** К суспензии 3,4 г (10 ммоль) соединения IIIa в 20 мл воды при перемешивании добавляют 10 % водный раствор NaOH до полного растворения исходного, раствор дважды промывают 50 мл хлороформа, охлаждают до 0–5 °С и добавляют в течение 10 мин 4,0 г (25 ммоль) диметилсульфата, перемешивают при этой температуре 1 ч, выпавший осадок отфильтровывают и промывают метанолом.

Аналогично VIIIa получают: **1,6-триметилен-5-циано-2,4-ди(этилмеркапто)-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинан-2-тион (VIIIб), 1,6-пентаметилен-5-циано-2,4-ди(метилмеркапто)-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинан-2-тион (VIIIв)** (см. таблицу).

**1,6-Триметилен-5-циано-2,4-дипентилмеркапто-1,3,2 $\lambda^5$ -диазафосфинан-2-тион (VIIIг).** К раствору метилата натрия, приготовленному из 15 мл метанола и 0,5 г (22 ммоль) Na, добавляют 3,40 г (10 ммоль) соединения IIIa, перемешивают до полного растворения, затем добавляют 2,6 г (21 ммоль) хлористого бензила, пе-

ремешивают 1 ч и выливают в 50 мл воды. Смесь подкисляют водной HCl до слабокислой реакции, при этом выпадает масло. Водно-спиртовой слой декантируют, маслообразный остаток промывают 50 мл воды и растирают с 20 мл кипящего пропанола-2. Получают VIIIг, M<sup>+</sup> 441.

Аналогично получают: **1,6-триметилен-5-циано-2,4-ди(метоксикарбонилметилмеркапто)-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тион (VIIIд)**, **1,6-триметилен-5-циано-2,4-ди(этоксикарбонилметилмеркапто)-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тион (VIIIе)** и **1,6-тетраметилен-5-циано-2,4-ди(бензилмеркапто)-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тион (VIIIж)** (см. таблицу).

**1,6-Триметилен-5-циано-2-этилмеркапто-4-бензиламино-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тион (IXа)**. Раствор 0,64 г (2 ммоль) диазафосфинана VIIIб в 1 мл бензиламина кипятят 1 ч, добавляют 10 мл пропанола-2, охлаждают и отфильтровывают IXа. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sup>6</sup>): δ м.д.: 0,99 (т, 3H, Me); 2,04 (квинт, 2H, β-CH<sub>2</sub>); 2,20 (м, 1H, SCHа); 2,38 (м, 1H, SCHб, <sup>3</sup>J<sub>P, CHа</sub> 12,3 Гц, <sup>3</sup>J<sub>P, CHб</sub> 12,9 Гц, <sup>2</sup>J<sub>CHа, CHб</sub> 12,9 Гц); 3,11 (м, 2H, α-CH<sub>2</sub>); 3,78 (м, 1H, γ-CHа); 3,90\* (м, 1H, γ-CHб, <sup>2</sup>J<sub>γ-CHа, γ-CHб</sub> 10,6 Гц); 4,42\* (квинт, 1H, NCHа); 4,54\* (кв, 1H, NCHб, <sup>2</sup>J<sub>NCHа, NCHб</sub> 14,9 Гц, Σ<sup>3</sup>J<sub>NH, CHа</sub> + <sup>3</sup>J<sub>NH, CHб</sub> 11,9 Гц); 7,25 (м, 5H, Ph); 8,54 (кв, 1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>), δ м.д.: 15,0 (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J<sub>P, CH<sub>3</sub></sub> 6,8 Гц); 20,0 (Cβ, J<sub>P, Cβ</sub> 6,1 Гц); 27,6 (Cα, J<sub>P, Cα</sub> 4,6 Гц); 34,6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J<sub>P, CH<sub>2</sub></sub> 3,05 Гц); 51,5 (Cγ), 72,6 (C<sub>5</sub>, J<sub>P, C<sub>5</sub></sub> 17,6 Гц), 116,3 (CN); 127,2 (1C); 127,9 (2C); 128,5 (2C); 139,1 (1C) (Ph); 158,1 (C<sub>4</sub>, J<sub>P, C<sub>4</sub></sub> 2,3 Гц); 171,9 (C<sub>6</sub>). ИК-спектр (KBr) ν, см<sup>-1</sup> 3390 (NH), 2200 (CN). Масс-спектр m/z (I<sub>отн</sub>): 362 (67) [M]<sup>+</sup>, 334 (27) [M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 301 (100) [M-Set]<sup>+</sup>, 269 (64) [M-Set-S]<sup>+</sup>, 91 (81) [CH<sub>2</sub>Ph]<sup>+</sup>.

Аналогично IXа получают: **1,6-триметилен-5-циано-2-этилмеркапто-4-морфолино-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тион (IXб)**, спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sup>6</sup>), δ м.д.: 1,16 (т, 3H, Me); 2,08 (квинт, 2H, β-CH<sub>2</sub>); 2,50 (м, 1H, SCHа); 2,65 (м, 1H, SCHб), 3,16 (м, 2H, α-CH<sub>2</sub>); 3,64 и 3,76 (м, 8H, морфолин); 3,90 (м, 2H, γ-CH<sub>2</sub>);

**1,6-триметилен-5-циано-2-этилмеркапто-2-(п-метил)анилино-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тион (IXв)**, спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sup>6</sup>), δ м.д.: 1,15 (т, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,07 (квинт, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 2,28 (с, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>) 2,60 (м, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3,18 (м, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 3,90 (м, 2H, α-CH<sub>2</sub>) 7,15 – 7,40 (м, 4H, Ar), 9,49 (д, 1H, NH) и **1,6-триметилен-5-циано-2-бензилмеркапто-4-бензиламино-1,3,2λ<sup>5</sup>-диазафосфинан-2-тион (IXг)**, (см. таблицу).

**3-Амино-5-(диметокситиофосфирамино)-4-пирролидин-2-илиден-4,5-дигидротиофен-2-карбоксиметил (XI)**. К раствору метилата натрия в метаноле, полученному из 0,12 г (0,5 ммоль) Na и 10 мл метанола, добавляют 0,41 г (1,0 ммоль) соединения VIIIд, образовавшийся раствор кипятят 5 мин, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и промывают метанолом, получают XI, см. таблицу. Масс-спектр m/z (I<sub>отн</sub>): 363 (100) [M]<sup>+</sup>, 330 (18) [M<sup>+</sup>-SH], 238 (10) [M<sup>+</sup>-PS(OMe)<sub>2</sub>], 125 (20) [PS(OMe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

#### Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Т. пл. °С (растворитель)	Выход, %
IIIа	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	190 – 5 (разл) (DMФА — вода 1:1)	84
IIIб	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	200 – 4 (DMФА — вода 1:1)	76
IIIв	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	174 – 7 (DMФА — вода 1:1)	86
IVа	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	179 – 182 (DMФА — вода 1:1)	25, А, 95, В
VI	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	220 – 4 (метанол)	43
VII	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> PS <sub>3</sub> · C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	151 – 3 (вода)	80
VIIIа	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	187 – 90 (DMФА — вода 3:1)	90
VIIIб	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	143 – 5 (DMФА — вода 2:1)	65
VIIIв	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	128 – 30 (метанол)	45
VIIIг	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	182 – 4 (DMФА)	63
VIIIд	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	100 – 3 (DMФА — вода 2:1)	69
VIIIе	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	96 – 9 (DMФА — вода 2:1)	67
VIIIж	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	143 – 5 (DMФА — метанол 2:1)	30
IXа	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	129 – 32 (метанол)	48
IXб	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	151 – 4 (DMФА — вода 1:1)	60
IXв	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	190 – 4 (этанол)	30
IXг	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	159 – 62 (DMФА — вода 2:1)	67
XI	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	186 – 8 (DMФА — метанол 1:1)	54

\* Неэквивалентность метиленовых протонов вызвана наличием в молекуле асимметрического атома Р.

Авторы благодарят сотрудников Лаборатории физических методов исследования ЦХЛС-ВНИХФИ к.х.н. Соловьеву Н. П. и к.х.н. Седова А. Л. за съемку и интерпретацию ЯМР и масс-спектров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. Nilov, A. V. Kadushkin, N. P. Solov'eva, et al., *Mendeleev Comm.*, № 5, 191 – 193 (1996).
2. D. B. Nilov and V. G. Granik, *Mendeleev Comm.*, № 2, 78 – 79 (2003).
3. Д. Б. Нилов, Н. П. Соловьева, И. С. Николаева и др., *Хим.-фарм. журн.*, **32**(7), 16 – 19 (1998).
4. D. B. Nilov, A. V. Kadushkin, N. P. Solov'eva, et al., *Mendeleev Comm.* № 2, 67 (1995).
5. R. Chen and J. Wang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **7**, 923 – 927 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 102089c (1992).
6. B. R. Shinde, S. J. Shenoy, N. R. Pai, *Indian J. Chem.*, **29B**, 711 – 720 (1990).
7. R. M. Acheson, C. T. Lines, M. R. Bryce, et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **II**, 1913 – 1917 (1985).
8. В. А. Азимов, В. Г. Граник, Р. Г. Глушков и др., *Химия гетероцикл. соед.*, № 3, 355 – 358 (1978).
9. В. Г. Граник, А. М. Жидкова, Р. А. Дубинский, *Химия гетероцикл. соед.*, № 4, 518 – 522 (1982).
10. B. R. Shinde, S. J. Shenoy and N. R. Pai, *Indian J. Chem.*, **29B**, 721 – 730 (1990).
11. K. Gewald, *Lect. Heterocycl. Chem.*, **6**, 121 – 138 (1982).

Поступила 04.09.03