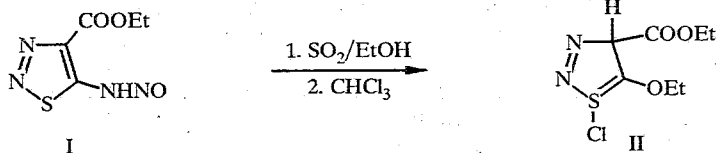


СИНТЕЗ 1-ХЛОРО-4Н-1,2,3-ТИАДИАЗОЛИНА

Известно, что при восстановлении N-нитрозоаминов могут образовываться как амины, так и гидразины [1]. Кроме того, N-нитрозоамины в кислых средах находятся в равновесии с соответствующими солями диазония и могут вступать в реакции нуклеофильного замещения [2].

Нами установлено, что при восстановлении 4-карбоэтокси-5-N-нитрозоамино-1,2,3-тиадиазола I сернистой кислотой образуется смесь продуктов восстановления: 4-карбоэтокси-5-амино- и 5-гидразино-, а также 5-гидрокси-1,2,3-тиадиазол — продукт нуклеофильного замещения. Однако при восстановлении сернистым ангидридом в абсолютном этаноле с последующим выделением продукта при помощи колоночной хроматографии (элюент хлороформ) с выходом 49% образуется 1-хлоро-4-карбоэтокси-5-этокси-4Н-1,2,3-тиадиазолин (II). Водный раствор этого соединения восстанавливает азотнокислое серебро до металлического аморфного серебра.



Соединение II ($C_7H_{11}ClN_2O_3S$), спектр ПМР: 1,35 (3H), 1,36 (3H), 4,23 (2H), 4,66 (2H), 5,07 м. д. (1H) — сигнал, характерный для химического сдвига протонов частично гидрированных гетероциклов [3]. Спектр ЯМР ^{13}C : 13,3 (Me), 13,9 (Me), 63,5 (CH_2), 65,0 (CH_2), дублет 63,1 (C_4), $J = 157,5$ Гц, 164,8 ($C=O$) и 208,3 м. д. (C_5); отсутствовали характерные для 1,2,3-тиадиазолов сигналы C_4 (165 м. д.) и C_5 (135 м. д.) [4]. Спектр характерен для протонированных в положении 4 тиофеновых ионов [5]. Масс-спектр: квазимолекулярный ион $m/z = 210$ (100%) ($[M^+ - N_2]$), содержащий изотопные сигналы, характерные для хлорсодержащих соединений, ион $m/z = 175$ (100%) ($[M^+ - N_2 - Cl]$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Оллиса. — М.: Химия, 1982. — Т. 3. — С. 372.
2. Goerdeler J., Gnad G. // Chem. Ber. — 1966. — Bd 99. — P. 1618.
3. Виганте Б. А., Озолс Я. Я., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1991. — № 12. — С. 1680.
4. Bakulev V. A., Lebedev A. T., Dankova E. F., Mokrushin V. S., Petrosyan V. S. // Tetrahedron. — 1989. — Vol. 45, N 23. — P. 7329.
5. Yoshiko A., Takahashi K., Sone T. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1992. — Vol. 65. — P. 3228.

Ю. М. Шафран, Ю. Ю. Моржерин, В. А. Бакулев

Уральский государственный технический университет, Кафедра технологии органического синтеза, Екатеринбург 620002

Поступило в редакцию 14.04.94