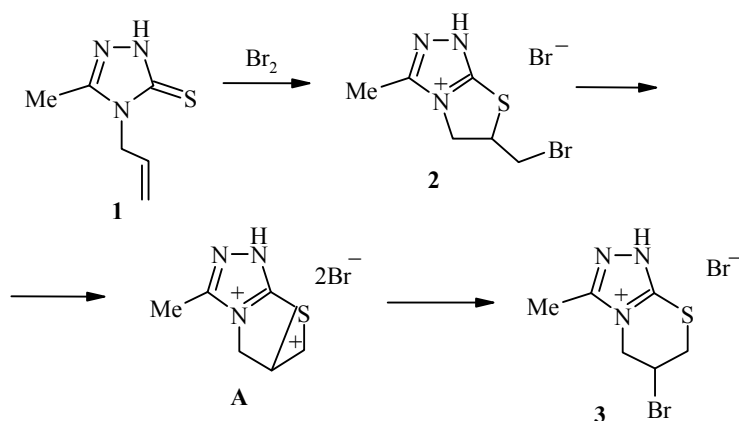


**НОВЫЙ ПРИМЕР
ДИГИДРОТИАЗИН–ТИАЗОЛИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
ПРИ БРОМИРОВАНИИ 4-АЛЛИЛ-5-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНА**

Ключевые слова: 4-аллил-5-метил-1,2,4-триазол-3-тион, бромид 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро-1Н-[1,3]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазолия, бромид 6-бром-3-метил-6,7-дигидро-1Н,5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния, дигидротиазин–тиазолиновая перегруппировка.

5-Замещённые 4-аллил-1,2,4-триазол-3-тионы реагируют с бромом с анелированием пятичленного цикла [1, 2]. Нами методом ЯМР ^1H найдено, что бромирование 4-аллил-5-метил-1,2,4-триазол-3-тиона (**1**) в уксусной кислоте протекает с образованием смеси бромидов 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро-1Н-[1,3]тиазоло[2,3-*c*][1,2,4]триазолия (**2**) и 6-бром-3-метил-6,7-дигидро-1Н,5Н-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (**3**) в соотношении 10 : 1. При нагревании этой смеси в этаноле соотношение соединений **2** и **3** становится равным 4 : 1, что, по-видимому, обусловлено дигидротиазин–тиазолиновой перегруппировкой, протекающей через промежуточное образование тирианиевого (эписульфониевого) иона **A** [3].



Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на ГХ/МС-ЭВМ фирмы Agilent Technologies, газовый хроматограф 6890N, масс-селективный детектор 5975.

4-Аллил-5-метил-1,2,4-триазол-3-тион (1) получают взаимодействием аллил-изотиоцианата с гидразидом уксусной кислоты по методу [4]. Выход 75%, т. пл. $55\text{ }^\circ\text{C}$ (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.27 (3H, с, CH_3); 4.61 (2H, д, т, $J = 1.7, J = 3.5$, NCH_2); 4.98 (1H, к, $J = 1.4$, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 5.03 (1H, к, $J = 1.4$, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 5.87 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 13.51 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 155 [M] $^+$ (100), 140 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$ (73), 122 [$\text{M}-\text{SH}$] $^+$ (22). Найдено, %: С 46.54; Н 5.72; N 27.18; S 20.56. $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 46.43; Н 5.84; N 27.07; S 20.66.

Бромиды 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро-1H-[1,3]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазолия (2) и 6-бром-3-метил-6,7-дигидро-1H,5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (3). К раствору 0.155 г (1 ммоль) соединения **1** в 3 мл ледяной уксусной кислоты добавляют по каплям при охлаждении раствор 0.077 мл (1.5 ммоль) брома в 3 мл ледяной уксусной кислоты. Через 2 сут отфильтровывают образовавшийся осадок и промывают ацетоном. Выход смеси бромидов **2** и **3** 0.378 г (60%), т. пл. 187 °С. Найдено, %: С 22.96; Н 2.78; N 13.45; S 10.14. C₆H₉Br₂N₃S. Вычислено, %: С 22.88; Н 2.88; N 13.34; S 10.18.

Бромид 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро-1H-[1,3]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазолия (2). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.61 (3H, с, CH₃); 3.99 (1H, д, *J* = 1.9, CH₂Br); 4.01 (1H, д, *J* = 4.1, CH₂Br); 4.46 (1H, д. д, *J* = 3.4, *J* = 12.2, NCH₂); 4.53 (1H, д. д, *J* = 7.3, *J* = 12.2, NCH₂); 5.08 (1H, м, –SCH–).

Бромид 6-бром-3-метил-6,7-дигидро-1H,5H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (3). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.54 (3H, с, CH₃); 3.66 (1H, д. д, *J* = 7.7, *J* = 13.25, SCH₂); 3.84 (1H, д. д, *J* = 2.6, *J* = 13.1, SCH₂); 4.46 (1H, д. д, *J* = 3.4, *J* = 12.2, NCH₂); 4.67 (1H, д. д, *J* = 3.9, *J* = 13.6, NCH₂); 5.18 (1H, м, –CHBr–).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Мекушкене, П. Вайнилавичюс, *XГС*, 907 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 792 (2006)].
2. С. М. Хрипак, М. В. Сливка, Р. В. Вилков, Р. Н. Усенко, В. Г. Лендел, *XГС*, 923 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 781 (2007)].
3. *Химия органических соединений серы. Общие вопросы*, под ред. Л. И. Беленького, Химия, Москва, 1988, с. 228.
4. В. И. Шмыгарев, Д. Г. Ким, *XГС*, 1241 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1077 (2004)].

Д. Г. Ким*, Е. С. Ильиных

Южно-Уральский государственный университет,
пр. им. В. И. Ленина, 76, Челябинск 454080, Россия
e-mail: kim_dg48@mail.ru

Поступило 21.07.2010