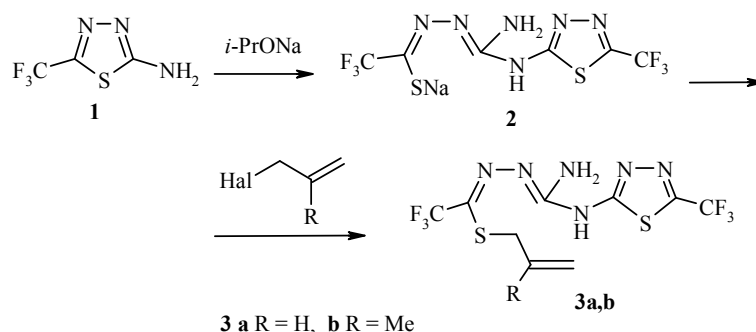


НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ 2-АМИНО-5-ТРИФТОРМЕТИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА

Ключевые слова: 2-(5-аллилтио-2-амино- и 2-(2-амино-5-металлилтио-6,6,6-трифтор-1,3,4-триаза-2,4-гексадиен-1-ил)-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол, 2-(2-амино-5-меркапто-6,6,6-трифтор-1,3,4-триаза-2,4-гексадиен-1-ил)-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол, 2-амино-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол.

Известно, что 1,3,4-тиадиазолы под действием аминов [1] или при нагревании [2] превращаются в соответствующие 1,2,4-триазол-3-тионы.

Нами обнаружено, что 2-амино-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол (**1**) под действием изопропилата натрия претерпевает необычную реакцию димеризации с раскрытием одного тиадиазольного цикла и образованием S-натриевой соли 2-(2-амино-5-меркапто-6,6,6-трифтор-1,3,4-триаза-2,4-гексадиен-1-ил)-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазола (**2**). Структура соединения **2** доказана алкилированием бромистым аллилом и хлористым металлиллом, в результате чего получены 2-(5-аллилтио-2-амино- и 2-(2-амино-5-металлилтио-6,6,6-трифтор-1,3,4-триаза-2,4-гексадиен-1-ил)-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазолы (**3a,b**), структура которых подтверждается данными хромато-масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^1H спектрами.



Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получены на приборе Varian 800 FT-IR. Масс-спектры (ЭУ, 79 эВ) сняты на ГХ/МС-ЭВМ фирмы Agilent Technologies, газовый хроматограф 6890N, масс-селективный детектор 5975.

Соединение **1** получено по методу [3].

S-Натриевая соль 2-(2-амино-5-меркапто-6,6,6-трифтор-1,3,4-триаза-2,4-гексадиен-1-ил)-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазола (2). К раствору 0.138 г (6 ммоль) натрия в 5 мл 2-пропанола добавляют 1.014 г (6 ммоль) соединения **1** и кипятят 3 ч. Растворитель отгоняют, к остатку добавляют воду и отфильтровывают. Фильтрат упаривают и получают соединение **2**. Выход 0.734 г (34%), т. пл. 192 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 748 (CF_3), 3104, 3290 и 3458 (NH). Найдено, %: С 19.87; Н 0.87; N 23.12; S 17.57. $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6\text{N}_6\text{NaS}_2$. Вычислено, %: С 20.00; Н 0.84; N 23.33; S 17.80.

Получение соединений 3a,b (общая методика). К раствору 0.180 г (0.5 ммоль) соединения **2** в 5 мл 2-пропанола добавляют по каплям 1 ммоль аллилгалогенида. Реакционную смесь кипятят 1 ч и фильтруют, отгоняют 2-пропанол. Остаток обрабатывают хлороформом, отфильтровывают и отгоняют растворитель. Получают соединения **3a,b**.

2-(5-Аллилтио-2-амино-6,6,6-трифтор-1,3,4-триаза-2,4-гексадиен-1-ил)-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол (3a). Выход 0.155 г (82%), т. пл. 110 °С (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 745 (CF_3), 3283, 3391 и 3502 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.78 (2H, д, $J = 6.86$, SCH_2); 5.16 (1H, д, $J = 10.15$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.23 (1H, д, $J = 16.99$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.86 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.77 (2H, уш. с, NH_2); 11.91 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 [$\text{M}]^+$ (7), 195 (100). Найдено, %: С 28.13; Н 2.17; N 22.10; S 16.73. $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: С 28.57; Н 2.13; N 22.21; S 16.95.

2-(2-Амино-5-металлилтио-6,6,6-трифтор-1,3,4-триаза-2,4-гексадиен-1-ил)-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол (3b). Выход 0.097 г (50%), т. пл. 100 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.80 (1H, с, CH_3); 3.75 (2H, с, SCH_2); 4.90 (2H, д, $J = 1.43$, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 6.78 (2H, уш. с, NH_2); 11.92 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 392 [$\text{M}]^+$ (4), 195 (100). Найдено, %: С 30.42; Н 2.64; N 21.36; S 16.21. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: С 30.61; Н 2.57; N 21.42; S 16.35.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Al-Masoudi, Y. A. Al-Soud, N. J. Al-Salihi, N. A. Al-Masoudi, *XTC*, 1605 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1377 (2006)].
2. B. Fábíán, A. Csámpai, T. Zs. Nagy, M. Czugler, P. Sohár, *J. Organomet. Chem.*, **694**, No. 23, 3732 (2009).

3. N. Boechat, S. B. Ferreira, C. Glidewell, J. N. Low, J. M. S. Skakle, S. M. S. V. Wardell, *Acta Crystallogr.*, **C62**, 42 (2006).

Д. Г. Ким,* Е. С. Ильиных

*Южно-Уральский государственный университет,
Челябинск 454080, Россия
e-mail: kim_dg48@mail.ru*

Поступило 12.05.2010
