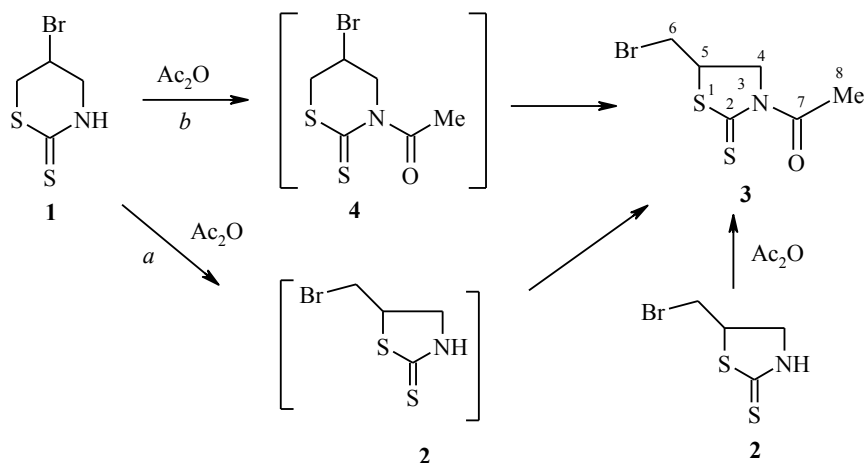


## ПЕРЕГРУППИРОВКА ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИТИОКАРБАМАТОВ

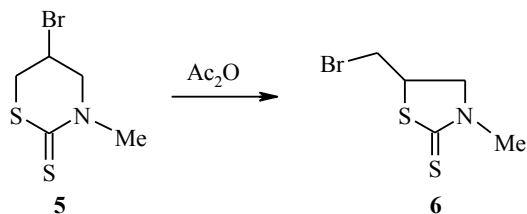
**Ключевые слова:** 3-ацетил-5-бромметил-1,3-тиазолидин-2-тион, 5-бромметил-1,3-тиазолидин-2-тион, 5-бром-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тион, ацелирование, перегруппировка.

Продолжая исследования свойств циклических дитиокарбаматов [1, 2], мы обнаружили, что ацелирование 5-бром-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тиона (**1**) и 5-бромметил-1,3-тиазолидин-2-тиона (**2**) уксусным ангидридом приводит к образованию одного и того же соединения – 3-ацетил-5-бромметил-1,3-тиазолидин-2-тиона (**3**).

Предполагалось, что тиазин **1** в условиях данной реакции перегруппировывается с сужением цикла в соединение **2** с последующим ацелированием полученного гетероцикла (путь *a*) или из тиазина **1** сначала образуется его ацетильное производное – 3-ацетил-5-бром-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тион (**4**) (путь *b*), которое затем перегруппировывается с сужением цикла в соединение **3**. Возможно, реакция идет по этим двум направлениям одновременно. Варьирование условий ацелирования тиазина **1** не привело к выделению тетрагидро-1,3-тиазин-2-тиона **4**.



Следует отметить, что 5-бром-3-метил-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тион (**5**) при нагревании в уксусном ангидриде также перегруппировывается в пятичленный изомер – 5-бромметил-3-метил-1,3-тиазолидин-2-тион (**6**), что может служить косвенным доказательством возможности прохождения реакции ацелирования тиазина **1** по пути *a*.



Структура полученного соединения **3** была подтверждена сравнительным анализом спектральных данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  следующих веществ: соединения **3**, 3-метил-1,3-тиазин-2-тиона **5**, 3-метил-1,3-тиазолидин-2-тиона **6** и 3-ацетил-1,3-тиазолидин-2-тиона (**7**) [3]. Было установлено, что для этих соединений химический сдвиг атома  $\text{C}_{(2)}$  находится в области  $\sim 200$  м. д., что характерно для веществ, содержащих тионную группу [4]. Кроме того, в протонно-связанных спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для соединений **3**, **6** и **7** обнаружена КССВ  $^3J(\text{C}_{(7)}-\text{H}-4) = 0.7 \pm 0.2$  Гц, что также свидетельствует об ацетилировании по атому азота.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Bruker CXP-200 (50 МГц) в смеси  $\text{DMSO-d}_6 - \text{CCl}_4$ , 1:4, внутренний стандарт ТМС.

**3-Ацетил-5-бромметил-1,3-тиазолидин-2-тион (3)**. А. В 4 мл уксусного ангидрида вносят 0.2 г (0.01 моль) 5-бромметилтиазолидин-2-тиона **2** и нагревают 15 мин при  $80^\circ\text{C}$  при интенсивном перемешивании. Охлаждают, уксусный ангидрид упаривают. Полученное масло обрабатывают водой. Получают 2.3 г (96%) соединения **3**, т. пл.  $76-77^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 28.50; Н 3.08; N 5.43.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrNOS}_2$ . Вычислено, %: С 28.35; Н 3.17; N 5.51.

Б. В 10 мл уксусного ангидрида вносят 0.1 г (0.005 моль) 5-бромтиазинтиона **1** и нагревают при интенсивном перемешивании 6 ч при  $80^\circ\text{C}$ . Охлаждают, уксусный ангидрид упаривают. Полученное масло обрабатывают водой. Получают 1.1 г (92%) соединения **3**, т. пл.  $75-76^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 200.51 ( $\text{C}_{(2)}$ ); 171.01 ( $\text{C}_{(7)}$ ); 59.34 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 44.69 ( $\text{C}_{(5)}$ ); 34.76 ( $\text{C}_{(6)}$ ); 27.50 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 28.33; Н 3.13; N 5.58.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrNOS}_2$ . Вычислено, %: С 28.35; Н 3.17; N 5.51.

**5-Бром-3-метил-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тион (5)**. К 11.23 г (0.036 моль) гидробромида N-метил-2,3-дибромпропиламина в минимальном количестве воды при перемешивании добавляют по каплям раствор 1.44 г (0.036 моль) NaOH в 30 мл воды. Экстрагируют эфиром ( $4 \times 60$  мл). Эфирные вытяжки объединяют, упаривают до 150 мл и добавляют 1.38 г (1.1 мл, 0.038 моль) сероуглерода. Реакционную смесь выдерживают 1 сут при комнатной температуре. Отфильтровывают образовавшийся белый осадок, промывают водой. Получают 0.3 г (7%) соединения **5**, т. пл.  $140-142^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 188.27 ( $\text{C}_{(2)}$ ); 58.69 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 44.30 ( $\text{CH}_3$ ), 41.09 ( $\text{C}_{(5)}$ ); 39.94 ( $\text{C}_{(6)}$ ). Найдено, %: С 26.64; Н 3.61; N 6.42.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{BrNS}_2$ . Вычислено %: С 26.55; Н 3.57; N 6.19.

**5-Бромметил-3-метил-1,3-тиазолидин-2-тион (6)**. Эфирный слой из предыдущего эксперимента выдерживают 6 сут при комнатной температуре, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды. Получают 1.4 г соединения **6**. Эфирный фильтрат упаривают, промывают водой, выделяют еще 1.5 г соединения **6**. Осадки объединяют, выход 72%, т. пл.  $70-71^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 193.88 ( $\text{C}_{(2)}$ ); 62.71 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 43.95 ( $\text{C}_{(5)}$ ); 37.10 ( $\text{CH}_3$ ); 35.99 ( $\text{C}_{(6)}$ ). Найдено %: С 26.72; Н 3.40; N 6.38.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{BrNS}_2$ . Вычислено %: С 26.55; Н 3.57; N 6.19.

**3-Ацетил-1,3-тиазолидин-2-тион (7)** получают ацетилированием тиазолидин-2-тиона хлорангидридом уксусной кислоты, т. пл.  $112-114^\circ\text{C}$  (т. пл.  $111-114^\circ\text{C}$  [3]). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 202.64 ( $\text{C}_{(2)}$ ); 170.78 ( $\text{C}_{(7)}$ ); 56.08 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 28.22 ( $\text{C}_{(5)}$ ); 26.74 ( $\text{CH}_3$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-04-48794 и № 05-03-08140 офи-а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Самошин, А. Н. Пушин, Т. П. Трофимова, В. М. Федосеев, Н. С. Зефилов, *ЖОрХ*, **23**, 900 (1987).
2. Т. П. Трофимова, В. М. Федосеев, С. Е. Ткаченко, *ХГС*, 1733 (2002).
3. Izava Tashio, Mukaiyama Teruaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 555 (1979).
4. E. Fujita, Y. Nagao, K. Seno, S. Takao, T. Miyasaka, *Chem. Soc. Perkin. Trans. 1*, 914 (1981).

**Т. П. Трофимова, А. Н. Пушин<sup>а</sup>, Я. И. Лыс,  
В. М. Федосеев**

*Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет,  
Москва 119992, Россия  
e-mail: [trof@radio.chem.msu.ru](mailto:trof@radio.chem.msu.ru)*

*Поступило в редакцию 07.02.2006*

<sup>а</sup>*Институт физиологически активных  
веществ РАН, Черноголовка 142432*

ХГС. – 2006. – № 3. – С. 467

---