

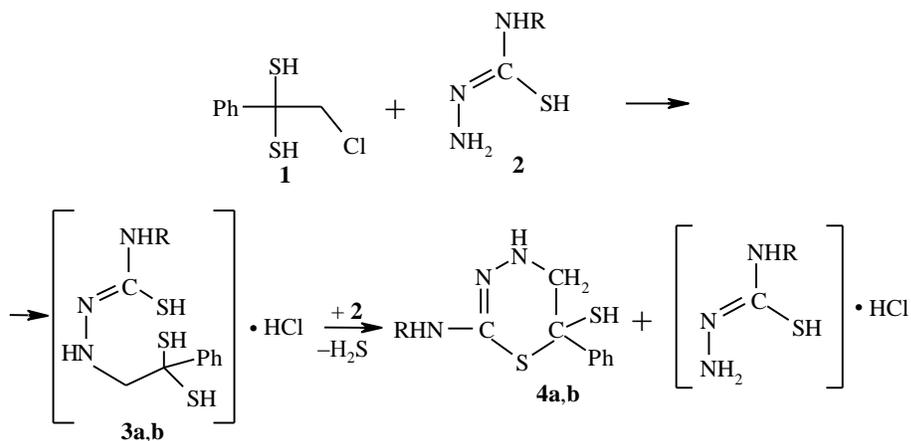
2-АМИНО-6-МЕРКАПТО-6-ФЕНИЛ-5,6-ДИГИДРО-1,3,4-ТИАДИАЗИНЫ

Ключевые слова: 2-амино-6-меркапто-6-фенил-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазин, 2-метил-амино-6-меркапто-6-фенил-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазин, 4-метилтиосемикарбазид, тиосемикарбазид, 1-хлор-2-фенилэтан-2,2-дитиол.

5,6-Дигидропроизводные 1,3,4-тиадиазина изучены недостаточно [1]. Родоначальное соединение этого класса – 5,6-дигидро-4Н-1,3,4-тиадиазин – синтезировано циклодегидратацией 1-тиоацил-2-(β-гидроксиалкил)-гидразидов действием конц. HCl [2]. Его 2-аминопроизводные получены конденсацией β-гидразиноалкилтиолов с бромцианом [3].

Мы нашли, что взаимодействие 1-фенил-2-хлорэтан-1,1-дитиола (**1**) с тиосемикарбазидом (**2**) в безводном метаноле при –5 °С приводит к ранее неизвестному дигидропроизводному тиадиазина – 2-амино-6-меркапто-6-фенил-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазину (**4а**) с выходом 64%.

Интермедиатом этой реакции является гидрохлорид соответствующего производного ентиольной формы тиосемикарбазидов **3а,б**. Гидрохлорид **3а** выделен при проведении реакции с эквимольным соотношением дитиола **1** и тиосемикарбазидов **2**. В ИК спектре гидрохлорида **3а** имеется широкая полоса фрагмента N–N=C–N при 1580 см⁻¹ [4]. Кроме того, в спектре отсутствуют полосы группы NH₂ 3500–3400 см⁻¹, а вместо них содержится характерная широкая интенсивная полоса гидрохлорида ν N⁺H в области 2000–3400 см⁻¹ и полосы ассоциированной группы NH₂ в области 3250 см⁻¹. В ИК спектре конечного циклического продукта **4** присутствует серия полос, обусловленных колебаниями гетероцикла: 1080, 1280, 1440, 1600–1630 см⁻¹; меркаптогруппы 2560 см⁻¹ и амино-группы в области 3360 см⁻¹. Поглощению валентных колебаний (ν) групп NH отвечает полоса 3300 см⁻¹.



3, 4 a R = H, b R = Me

6-Меркапто-2-метиламино-6-фенил-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазин (**4б**) синтезирован взаимодействием дитиола **1** и 4-метилтиосемикарбазидов с выходом 59%. Эта реакция перспективна для синтеза 6-замещенных 5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазинов.

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе Bruker DPX-400 (400 МГц), в CDCl₃, внешний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.).

2-Амино-6-меркапто-6-фенил-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазин (4а). К раствору 0.36 г (4 ммоль) тиосемикарбазидов в 10 мл этанола, охлажденному до –30 °С, медленно добавляли по каплям раствор 0.2 г (1 ммоль) *гем*-дитиола **1** в 5 мл этанола. Реакционную смесь выдерживают при –5 °С в течение 2 ч до исчезновения исходного дитиола **1** (по данным ТСХ). После удаления спирта в вакууме остается мазеобразный остаток, который экстрагируют эфиром. Эфир удаляют в вакууме и получают 0.14 г (63.6%) тиадиазина **4а** в виде светло-желтого порошка. Т. пл. 120–122 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.89–1.99 (2H, кв, CH₂); 2.3 (1H, с, SH); 4.10 (2H, с, NH₂); 7.2–7.4 (5H, м, C₆H₅); 8.65 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 25 (CH₂), 124–141 (C_{Ph}), 167.15 (C–SH); 182.87 (S–C=N). Найдено, %: С 47.30; Н 4.92; N 18.97; S 28.76. С₉H₁₁N₃S₂. Вычислено, %: С 48.00; Н 4.88; N 18.66; S 28.44.

6-Меркапто-2-метиламино-6-фенил-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазин (4б) получают аналогично **4а** из 0.42 г (4 ммоль) метилтиосемикарбазидов и 0.2 г (1 ммоль) *гем*-дитиола **1**. Выход тиадиазина **4б** 0.13 г (59%). Т. пл. 106–108 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.7–1.9 (2H, кв, CH₂); 2.27 (1H, с, SH); 3.15 (3H, с, CH₃); 4.25 (1H, с, NH–CH₃); 7.2–7.4 (5H, м, C₆H₅); 8.65 (1H, с,

НН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25 (CH_2), 45 (CH_3); 124–141 (C_{Ph}); 167.15 (C-SH); 182.87 (S-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2550 (SH). Найдено, %: С 50.49; Н 5.80; N 16.87; S 26.70. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 50.20; Н 5.43; N 17.57; S 27.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. П. Новикова, Н. М. Перова, О. Н. Чупахин, *ХГС*, 1443 (1991).
2. D. L. Treganier, US Pat. 3290303; *Chem. Abstr.*, **68**, 29729 (1968).
3. С. В. Усольцева, Г. П. Андронникова, В. С. Мокрушин, *ХГС*, 435 (1991).

**Л. Г. Шагун, Л. П. Ермолюк, Г. И. Сарапулова,
И. А. Дорофеев, М. Г. Воронков**

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: tim@irioch.irk.ru*

Поступило в редакцию 18.05.2004

ХГС. – 2005. – № 7. – С. 1112
