

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. П. Козлов, В. В. Рябова, Г. А. Козлова, Ю. С. Андрейчиков, *ЖОрХ*, **33**, 406 (1997).
2. Е. Н. Козьминых, А. О. Беляев, В. О. Козьминых, Р. Р. Махмудов, Т. Ф. Одегова, *Хим.-фарм. журн.*, **36**, № 11, 28 (2002).
3. В. О. Козьминых, Н. М. Игидов, Е. С. Березина, Е. Н. Козьминых, Ю. С. Касаткина, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1564 (2000).
4. Е. С. Березина, В. О. Козьминых, Н. М. Игидов, С. С. Ширинкина, Е. Н. Козьминых, Р. Р. Махмудов, Е. В. Буканова, *ЖОрХ*, **37**, 574 (2001).

**В. О. Козьминых, Е. В. Буканова, А. О. Беляев,
Е. Н. Козьминых**

Пермский государственный педагогический
университет, Пермь 614990, Россия
e-mail: kvo@pi.ccl.ru

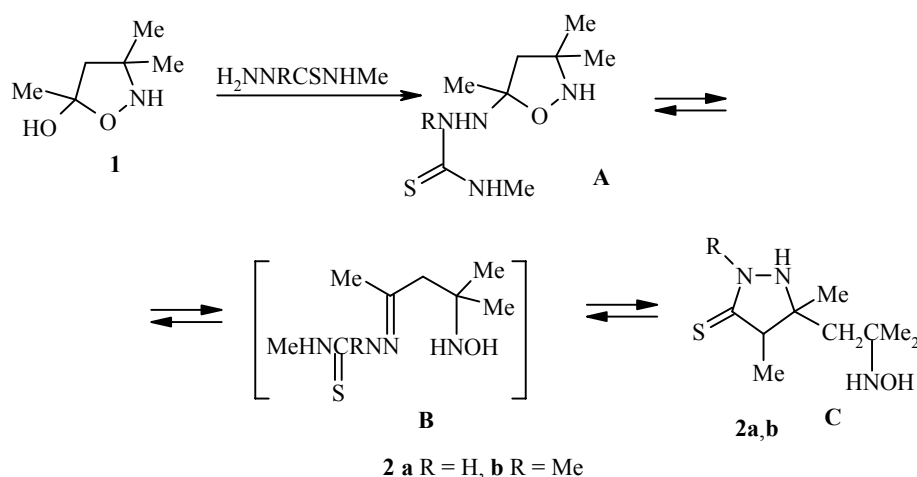
Поступило в редакцию 11.07.2003

ТАУТОМЕРИЯ СИСТЕМЫ ИЗОКСАЗОЛИДИН – 1,2,4-ТРИАЗОЛИДИН-3-ТИОН

Ключевые слова: изоксазолидины, 1,2,4-триазазолидин-3-тионы, кольчато-кольчатая таутомерия.

Продукты конденсации 5-гидрокси-3,3,5-триметилизоксазолидина (**1**) с 4-фенилтиосемикарбазидом и 2-метил-4-фенилтиосемикарбазидом имеют преимущественно изоксазолидиновое или 1,2,4-триазазолидиновое строение и не проявляют склонности к кольчато-кольчатым таутомерным превращениям в растворах [1]. Обнаружить указанное явление удалось при изучении строения соединений **2a,b** – продуктов реакции соединения **1** с производными 4-метил- и 2,4-метилтиосемикарбазида.

Соединения **2a,b** образуются после непродолжительного кипячения исходных реагентов в метаноле в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты.



В кристаллическом состоянии соединения **2a,b** имеют триазазолидиновое строение **C**, что подтверждается их спектрами ЯМР ¹³C в твердой фазе.

Эта же форма является единственной для соединения **2a** в растворах как малополярных, так и полярных растворителей. Кольчато-кольчатое таутомерное равновесие типа $A \rightleftharpoons C$ наблюдалось нами для соединения **2b** – производного 2,4-диметилтиосемикарбазида. Так, при его растворении спектрально фиксируется появление дополнительной циклической формы, которой на основании данных [1] следует приписать изоксазолидиновое строение **A**. Таутомерное равновесие устанавливается в течение 3 сут, зависит от полярных свойств используемого растворителя – переход от $CDCl_3$ к основным апротонным растворителям (пиридин- d_5 , ДМСО- d_6 , ДМФА- d_7) и приводит к увеличению содержания 1,2,4-триазолидиновой формы **C**.

Таутомерия $A \rightleftharpoons C$ служит новым примером кольчато-кольчатых равновесий в ряду 5-функционально-замещенных изоксазолидинов, отдельные случаи которых наблюдались нами ранее [1, 2].

Спектры ЯМР 1H (в $CDCl_3$) и ^{13}C (в ДМСО- d_6) снимали на спектрометрах Bruker СХР 100 (25 МГц), АС 200 (200 МГц) и АМ 500 (125 МГц).

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

4,5-Диметил-5-(2-метил-2-гидроксиаминопропил)-1,2,4-триазолидин-3-тион (2a). Выход 50%. Т. пл. 136–138 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): форма **C** (100%) – 1.44 (3H, с, CH_3); 1.51 (3H, с, CH_3); 1.86 (3H, с, 5- CH_3); 2.20; 2.34 (АВ-система, 2H, $J_{AB} = 13$, CH_2); 3.08 (3H, с, 4- CH_3); 4.83 (1H, уш. с, NH); 7.13 (2H, уш. с, OH + $NHC=S$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: форма **C** (100%) – 21.1 и 24.2 (2 CH_3); 28.4 (5- CH_3); 31.2 (4- CH_3); 54.2 (CH_2); 65.8 (C–N); 92.3 ($C_{(5)}$); 179.4 ($C_{(3)}$). Найдено, %: С 43.97; Н 8.28; N 25.70. $C_8H_{18}N_4OS$. Вычислено, %: С 44.01; Н 8.31; N 25.66.

2,4,5-Триметил-5-(2-метил-2-гидроксиаминопропил)-1,2,4-триазолидин-3-тион (2b). Выход 45%. Т. пл. 189–192 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): форма **A** (20%) – 1.24 (6H, с, 3,3-(CH_3) $_2$); 1.46 (3H, с, 5- CH_3); 1.84; 2.09 (АВ-система, 2H, $J_{AB} = 13$, 4-Н); 3.10 (3H, д, CH_3N); 3.62 (3H, с, CH_3N); 4.32 (1H, уш. с, NH); форма **C** (80%) – 1.40 (3H, с, CH_3); 1.50 (3H, с, CH_3); 1.89 (3H, с, 5- CH_3); 2.24; 2.39 (АВ-система, 2H, $J_{AB}=13$, CH_2); 3.08 (3H, с, 4- CH_3); 3.58 (3H, с, 2- CH_3); 4.43 (1H, уш. с, NH); 6.89 (1H, уш. с, NH); 7.46 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: форма **A** (10%) – 20.8 (3,3-(CH_3) $_2$); 27.5 (5- CH_3); 38.7 (CH_3N); 53.4 ($C_{(4)}$); 60.9 ($C_{(3)}$); 100.4 ($C_{(5)}$); 177.8 (C=S); форма **C** (90%) – 21.4 (CH_3); 24.8 (CH_3); 28.8 (5- CH_3); 31.8 (4- CH_3); 42.2 (2- CH_3); 54.5 (CH_2); 65.9 (C–N); 93.1 ($C_{(5)}$); 183.8 ($C_{(3)}$). Найдено, %: С 46.49; Н 8.71; N 24.07. $C_9H_{20}N_4OS$. Вычислено, %: С 46.52; Н 8.68; N 24.11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Ю. Ершов, ХГС, 828 (2002).
2. А. Ю. Ершов, А. В. Грибанов, В. А. Гиндин, А. И. Кольцов, ЖОрХ, **31**, 1054 (1995).
3. A. Belly, F. Petrus, J. Verducci, *Bull. Soc. Chim. France*, 1395 (1973).

**А. Ю. Ершов, Н. В. Кошмина^а, М. В. Мокеев,
А. В. Грибанов**

*Институт высокомолекулярных соединений
РАН, Санкт-Петербург 199004
e-mail: ershov@hq.macro.ru*

Поступило в редакцию 11.04.2003

^а*Санкт-Петербургский государственный
университет, Санкт-Петербург 198504,
Россия*

ХГС. – 2003. – № 9. – С. 1428