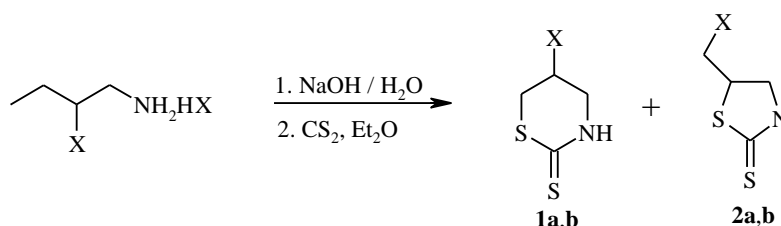


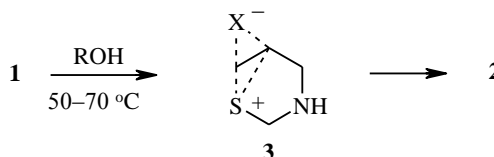
СИНТЕЗ И ПЕРЕГРУППИРОВКА 5-ГАЛОГЕН-3,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-1,3-ТИАЗИН-2-ТИОНОВ И 5-ГАЛОГЕНМЕТИЛТИАЗОЛИДИН-2-ТИОНОВ

Ключевые слова: 5-галогенметилтиазолидин-2-тионы, 5-галоген-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тионы, перегруппировка 5-галоген-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тионов.

Мы обнаружили, что реакция сероуглерода с основаниями 2,3-дигалогенпропиламинов в эфире приводит к смеси (1:1) изомерных циклических дитиокарбаматов: 5-галоген-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тионов (**1a,b**) и 5-галогенметилтиазолидин-2-тионов (**2a,b**).



1, 2 a X = Cl, b X = Br



Подобная реакция 2,3-дибромпропилизотиоцианата с аминами приводит к смесям изомерных циклических β -бромпропилизотиомочевин [1].

Смеси гетероциклов **1** и **2** оказались хроматографически трудноразделимыми. Индивидуальные изомеры удалось выделить только с помощью низкотемпературной кристаллизации. Соединения **1** и **2** достаточно устойчивы в кристаллическом состоянии и в некоторых растворителях (спирты, ацетон, хлороформ).

В то же время тетрагидротиазины **1** при нагревании в спиртах (MeOH, EtOH, *i*-PrOH) легко перегруппировываются в изомерные тиазолидины **2**, при этом изомеризация бромпроизводных **1b** протекает намного быстрее, чем хлорпроизводных **1a**. Очевидно перегруппировка является частным случаем изомеризации β -галогенсульфидов, протекающей также и в ряду родственных β -галогенизотиомочевин [2]. Интересно, что перегруппировка не сопровождается образованием продуктов сольволиза. Это свидетельствует о невысокой полярности бициклического катионидного ин-термедиата **3**, вероятно, представляющего собой тесную ионную пару.

5-Галоген-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-2-тионы 1. К раствору 18 ммоль гидрогалогенида 2,3-дигалогенпропиламина в минимальном количестве воды при перемешивании и охлаждении до 0 °C прибавляют по каплям раствор 0.72 г (18 ммоль) NaOH в 15 мл воды. Смесь экстрагируют эфиром (4 × 20 мл). Эфирные вытяжки объединяют, упаривают в вакууме до объема 50 мл и охлаждают до -12 °C. К этому раствору при -12 °C добавляют 0.69 г (9 ммоль) сероуглерода. Реакционную смесь оставляют в закрытом сосуде при -12±1 °C в течение 20 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, несколько раз промывают водой и эфиром и высушивают в вакууме. Полученное вещество представляет собой хроматографически чистый шестичленный изомер **1**.

Соединение 1a. Выход 40%. Т. пл. 165–168 °C. R_f 0.34 (Silufol UV-254, изоамилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3110 (N–H), 1340 (C–N), 1240 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 10.3 (1H, с, NH); 4.9 (1H, м); 3.7 (1H, м); 3.6 (1H, м); 3.5 (1H, м); 3.1 (1H, м). Найдено, %: C 28.78; H 3.57; Cl 19.87; N 8.24. $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClNS}_2$. Вычислено, %: C 28.66;

H 3.58; Cl 21.19; N 8.36.

Соединение 1b. Выход 44%. Т. пл. 152–154 °С. R_f 0.37 (Silufol UV-254, изоамилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3100 (N–H), 1360 (C–N), 1260 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 10.3 (1H, с, NH); 5.0 (1H, м); 3.75 (1H, м); 3.6 (1H, м); 3.5 (1H, м); 3.2 (1H, м). Найдено, %: С 22.88; Н 3.18; N 6.63. $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrNS}_2$. Вычислено, %: С 22.64; Н 2.85; N 6.63.

5-Галогенметилтиазолидин-2-тионы 2. Эфирный маточный раствор, полученный при выделении изомера **1**, упаривают до объема 25 мл и выдерживают в закрытом сосуде при -12 ± 1 °С в течение 20 ч. Выпавший осадок удаляют. Эфирный слой упаривают, полученную кристаллическую массу несколько раз промывают водой и эфиром и высушивают в вакууме. Полученное вещество представляет собой хроматографически чистый пяти-членный изомер **2**.

Соединение 2a. Выход 34%. Т. пл. 88–91 °С. R_f 0.29 (Silufol UV-254, изоамилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3110 (N–H), 1340 (C–N), 1250 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, ацетон- d_6), δ , м. д.: 10.2 (1H, с, NH); 4.3 (1H, м); 4.2 (1H, м); 4.0 (1H, м); 3.9 (2H, м). Найдено, %: С 28.68; Н 3.60; N 8.05. $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClNS}_2$. Вычислено, %: С 28.66; Н 3.58; N 8.36.

Соединение 2b. Выход 44%. Т. пл. 152–154 °С. R_f 0.30 (Silufol UV-254, изоамилацетат). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 3100 (N–H), 1360 (C–N), 1260 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 10.2 (1H, с, NH); 4.3 (1H, м); 4.0 (1H, м); 3.8 (1H, м); 3.75 (1H, м); 3.7 (1H, м). Найдено, %: С 22.88; Н 3.18; N 6.63. $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrNS}_2$. Вычислено, %: С 22.64; Н 2.85; N 6.63.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Е. Ткаченко, А. Н. Пушин, В. М. Федосеев, *ЖОХ*, **57**, 2400 (1987).
2. А. Н. Пушин, С. Е. Ткаченко, В. М. Федосеев, *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, № 3, 733 (1986).

Т. П. Трофимова, В. М. Федосеев, С. Е. Ткаченко

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899,
Россия
e-mail: trof@radio.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 21.11.2002

ХГС. – 2002. – № 12. – С. 1733
