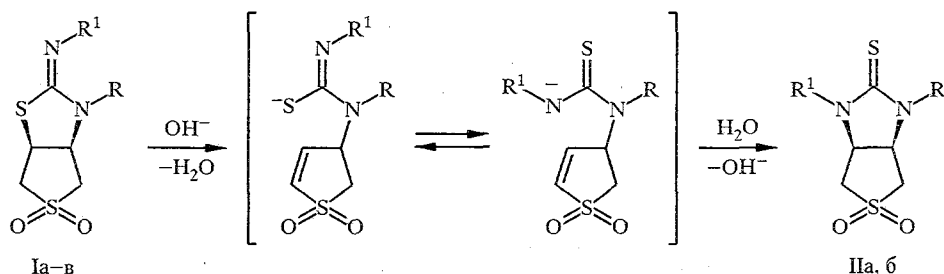


А. Г. Макаренко, П. И. Пархоменко, А. Б. Рожено,  
А. А. Григорьев, М. В. Рыбакова, Ю. В. Безуглый

ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЯДУ  
2-ИМИНОПЕРГИДРОТИЕНО[3,4-*d*]ТИАЗОЛ-5,5-ДИОКСИДОВ

Взаимодействием 4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида с тиосемикарбазидом и тиосемикарбазами получены 2-иминопергидротиено[3,4-*d*]тиазол-5,5-диоксиды, содержащие азотистую функцию при иминогруппе, и исследована их рециклизация.

Процессы отщепления-присоединения для тиолан- и тиолен-1,1-диоксидов достаточно хорошо изучены [1]. Частным случаем такого типа реакций в ряду 2-иминопергидротиено[3,4-*d*]оксазол-5,5-диоксидов является катализируемая основаниями рециклизация с образованием замещенных пергидротиено[3,4-*d*]тиазол-5,5-диоксидов [2]. Нами исследована рециклизация в щелочной среде различных производных 2-иминопергидротиено[3,4-*d*]тиазол-5,5-диоксидов (I), синтезированных ранее при взаимодействии 4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида с замещенными тиомочевинами [3], а также в реакции гидрохлорида 3-хлор-4-аминотиолан-1,1-диоксида с изотиоцианатами в присутствии пиридина [4]. Установлено, что соединения Ia—в при действии на них 1М раствора гидроксида калия с высоким выходом превращаются в бициклические 2-тионимидазолидины IIа,б.

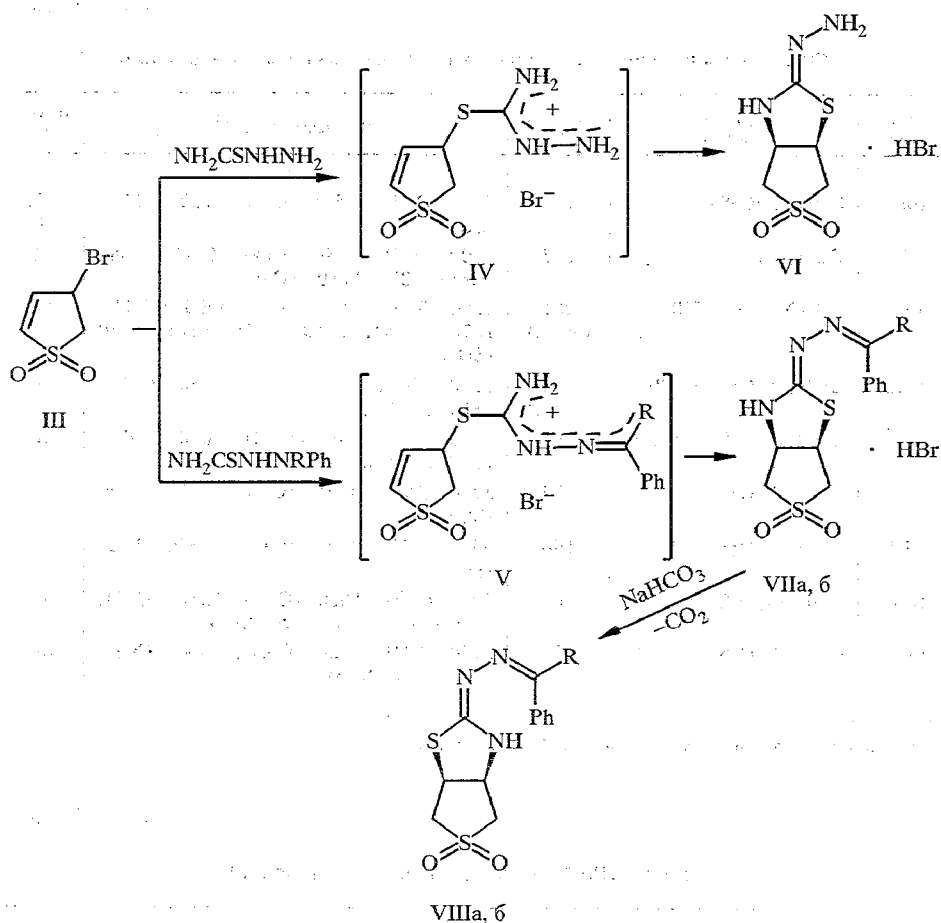


I, II а R = Ph, R<sup>1</sup> = H, б R = CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, в R = H, R<sup>1</sup> = Ph

Образование последних мы объясняем размыканием тиазолидинового цикла по связи С—S и последующей внутримолекулярной циклизацией под действием основания по атому азота, приводящей к *цис*-сочлененным бициклическим системам [2, 5]. Структура полученных соединений соответствует данным ИК спектроскопии и ЯМР (табл. 1, 2) и согласуется с литературными данными [6].

С целью изучения синтетических возможностей данной реакции нами получены бициклические иминотиазолидины, содержащие азотистую функцию при иминогруппе.

Мы показали, что тиосемикарбазид и тиосемикарбазоны реагируют при нагревании с 4-бром-2-тиолен-1,1-диоксидом (III) с образованием замещенных пергидротиено[3,4-*d*]тиазол-5,5-диоксидов, аналогично описанной ранее реакции соединения III с тиомочевинами [3].



VII, VIII a R = H, R = Me

Положение заместителей при тиазолидиновом кольце соединений VI и VII определено на основании данных о строении промежуточно образующихся изотиосемикарбазониевых солей IV, V [7] и закономерностей внутримолекулярной циклизации 4-замещенных 2-тиолен-1,1-диоксидов [5], а также подтверждено данными ИК спектроскопии и ПМР (табл. 1, 2).

При действии гидрокарбоната натрия на соединения VIIa, б образуются азины VIIIa, б. В отличие от VII соединение VI не реагирует с гидрокарбонатом натрия, а в сильнощелочной среде осмоляется. В ИК спектрах соединений VIIIa, б имеются малоинтенсивная полоса группы NH при  $3260\text{ см}^{-1}$  для VIIIa и полоса средней интенсивности при  $3310\text{ см}^{-1}$  для VIIIб, что, по-видимому, свидетельствует о наличии в азине VIIIa хелатного типа внутримолекулярной водородной связи. В спектре ПМР соединения VIIIб, за исключением синглета метильной группы при 2,29 м. д., присутствует двойной набор сигналов с отношением интегральных интенсивностей 2 : 1, что может объясняться наличием *E, Z*-изомеров. Отсутствие достоверных критериев и близких аналогий исключает возможность конкретного отнесения сигналов к тому или иному изомеру.

В условиях описанной выше рециклизации азины VIIIa, б легко превращаются в соответствующие 2-тионимидазолидины IXa, б. Описанная реакция может служить методом получения ранее неизвестных циклических тиосемикарбазонов, сконденсированных с кольцом тиолен-1,1-диоксида.

## Физико-химические характеристики синтезированных соединений

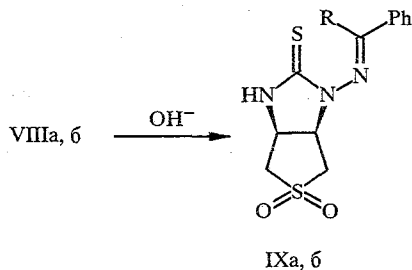
Соединение	Брутто-формула	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	ИК спектр, $\nu, \text{ см}^{-1}$	Выход, %
IIa	$C_{11}H_{12}N_2O_2S_2$	277	3160 (NH), 1505 (C=S), 1320, 1110 (SO <sub>2</sub> )	85, 91*
IIб	$C_8H_{12}N_2O_2S_2$	207	3200 (NH), 3080, 1640 (C=C), 1480 (C=S), 1320, 1110 (SO <sub>2</sub> )	86
VI	$C_5H_9N_3O_2S_2 \cdot HBr$	261 (разл.)	3360, 3260, 3160 (NH), 3000 (N <sup>+</sup> H), 1670 (C=N), 1610 (NH), 1315, 1150 (SO <sub>2</sub> )	63
VIIa	$C_{12}H_{13}N_3O_2S_2 \cdot HBr$	270 (разл.)	3310 (NH), 3000 (N <sup>+</sup> H), 1650 (C=N), 1310, 1150 (SO <sub>2</sub> )	54
VIIб	$C_{13}H_{15}N_3O_2S_2 \cdot HBr$	192	3310 (NH), 3000 (N <sup>+</sup> H), 1640 (C=N), 1320, 1120 (SO <sub>2</sub> )	36
VIIIa	$C_{12}H_{13}N_3O_2S_2$	193	3260 (NH), 1610 (C=N), 1310, 1130 (SO <sub>2</sub> )	92
VIIIб	$C_{13}H_{15}N_3O_2S_2$	196	3310 (NH), 1615 (C=N), 1300, 1120 (SO <sub>2</sub> )	89
IXa	$C_{12}H_{13}N_3O_2S_2$	262	3200 (NH), 1620 (C=N), 1510 (C=S), 1420 (NH), 1320, 1120 (SO <sub>2</sub> )	87
IXб	$C_{13}H_{15}N_3O_2S_2$	259	3200 (NH), 1620 (C=N), 1500 (C=S), 1320, 1130 (SO <sub>2</sub> )	86

\* Указан выход при использовании Ia и Ib соответственно.

## Спектры ПМР синтезированных соединений\*

Соединение	Химические сдвиги, $\delta, \text{ м. д.}$
IIa	2,93...3,24 (2H, м, 4-H), 3,33...3,54 (2H, м, 6-H), 4,74...4,80 (1H, м, 6a-H), 5,33...5,39 (1H, м, 3a-H), 7,42...7,47 (5H, м, Ar), 9,01 (1H, с, NH)
VI	3,40...3,57 (2H, м, 4-H), 3,63...4,01 (2H, м, 6-H), 4,68...4,79 (1H, м, 6a-H), 4,99...5,07 (1H, м, 3a-H), 5,50 (2H, с, NH <sub>2</sub> ), 9,20 (1H, с, NH), 9,73 (1H, с, N <sup>+</sup> H)
VIIa	3,70...3,77 (2H, м, 4-H), 3,85...3,97 (2H, м, 6-H), 4,94...5,00 (1H, м, 6a-H), 5,61...5,69 (1H, м, 3a-H), 7,50...7,52 (3H, м, Ar), 8,04...8,07 (2H, м, Ar), 8,25 (1H, с, =CH), 9,96 (1H, с, NH), 10,49 (1H, с, N <sup>+</sup> H)
VIIб	2,45 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,50...3,66 (2H, м, 4-H), 3,69...3,75 (2H, м, 6-H), 4,86...4,93 (1H, м, 6a-H), 5,28...5,35 (1H, м, 3a-H), 7,48...7,62 (3H, м, Ar), 7,97...8,01 (2H, м, Ar), 9,24 (1H, с, NH), 9,94 (1H, с, N <sup>+</sup> H)
VIIIa	3,29...3,58 (2H, м, 4-H), 3,74...4,02 (2H, м, 6-H), 4,58...4,61 (1H, м, 6a-H), 5,14...5,17 (1H, м, 3a-H), 7,39...7,43 (3H, м, Ar), 7,78...7,81 (2H, м, Ar), 8,05 (1H, ш. с, NH), 8,20 (1H, с, =CH)
VIIIб	2,29 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,23...3,88 (4H, м, CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4,28...4,47 (1H, м, 6a-H), 4,65...4,82 (1H, м, 3a-H), 7,36...7,46 (3H, м, Ar), 7,75...7,86 (2H, м, Ar), 8,25(с) + 8,34(с) (1H, NH)
IXa	3,25...3,49 (2H, м, 4-H), 3,57...3,75 (2H, м, 6-H), 4,65...4,83 (1H, м, 6a-H), 5,19...5,24 (1H, м, 3a-H), 7,41...7,44 (3H, м, Ar), 7,73...7,76 (2H, м, Ar), 7,82 (1H, с, =CH), 9,41 (1H, с, NH)
IXб	2,41 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,17...3,35 (2H, м, 4-H), 3,41...3,54 (2H, м, 6-H), 4,77...4,81 (1H, м, 6a-H), 4,97...5,00 (1H, м, 3a-H), 7,45...7,50 (3H, м, Ar), 7,85...7,89 (2H, м, Ar), 9,01 (1H, с, NH)

\* Спектр ЯМР <sup>13</sup>C соединения IIб, м. д.: 46,53 (C<sub>4</sub>), 50,75 (C<sub>6</sub>), 52,10 (C<sub>3a</sub>), 52,21 (C<sub>6a</sub>), 54,13 (CH<sub>2</sub>), 118,26 (CH<sub>2</sub>=), 132,59 (CH=), 181,42 (C=S).



IX а R = H, б R = Me

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Spесord M-80 в таблетках KBr, спектры ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  — на приборе Varian VXR-300 в растворе ДМСО- $\text{D}_6$  относительно ГМДС.

Данные элементного анализа соответствуют расчетным.

**цис-1-Органилпергидротиено[3,4-*d*]имидазол-2-тион-5,5-диоксида (IIa,б).** Перемешивают 3 ч суспензию 0,01 моль соответствующего производного иминотиазолидина Ia — в 20 мл 1M раствора гидроксида калия. Осадок отфильтровывают и переосаждают из раствора ДМФА водой.

Гидробромид **цис-2-гидразонопергидротиено[3,4-*d*]тиазол-5,5-диоксида (VI).** Перемешивают 1,97 г (0,01 моль) 4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида и 0,91 г (0,01 моль) тиосемикарбазида в 50 мл раствора 2-пропанол—диоксан, 1 : 1, 3 ч при 60...70 °С. Оставляют на 24 ч при комнатной температуре. Отфильтровывают осадок, промывают последовательно диоксаном и 2-пропанолом, перекристаллизовывают из метанола.

Гидробромид **цис-2-бензилиденгидразонопергидротиено[3,4-*d*]тиазол-5,5-диоксида (VIIa)** и гидробромид **цис-2- $\alpha$ -метилбензилиденгидразонопергидротиено[3,4-*d*]тиазол-5,5-диоксида (VIIб).** Получают аналогично описанной выше методике. Перекристаллизовывают из водно-спиртового раствора (1 : 1). Растворяют в минимальном количестве воды 0,01 моль гидробромида VIIa,б, добавляют 0,9 г (0,01 моль) гидрокарбоната натрия, перемешивают до прекращения выделения газа. Отфильтровывают осадок и промывают водой. Получают практически чистые основания VIIa,б.

**цис-1-Бензилиденаминопергидротиено[3,4-*d*]имидазол-2-тион-5,5-диоксид (IXa)** и **цис-1- $\alpha$ -метилбензилиденаминопергидротиено[3,4-*d*]имидазол-2-тион-5,5-диоксид (IXб).** Получены аналогично синтезу [3,4-*d*]имидазол-2-тион-5,5-диоксидов IIa,б.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безменова Т. Э. Химия тиолен-1,1-диоксидов. — Киев: Наукова думка, 1981. — С. 291.
2. Хаскин Г. И., Безменова Т. Э. // ДАН УССР. — 1981. — № 9. — С. 57.
3. Безуглый Ю. В., Тухарь А. А., Безменова Т. Э., Форемная В. П., Братунец А. Г., Шахворост А. М. // ХГС. — 1988. — № 1. — С. 110.
4. Хаскин Г. И., Роженко А. Б., Безменова Т. Э. // ХГС. — 1987. — № 3. — С. 424.
5. Безменова Т. Э., Дульнев П. Г., Хаскин Г. И., Захаров Л. Н., Слуцкий В. И., Кулишов В. И., Стручков Ю. Т. // ХГС. — 1981. — № 7. — С. 907.
6. Хаскин Г. И., Безменова Т. Э., Дульнев П. Г. // ХГС. — 1982. — № 3. — С. 328.
7. Зелен К. Н., Кузнецова О. Б., Алексеев В. В., Сергутина В. П., Терентьев П. Б., Овчаренко В. В. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1515.