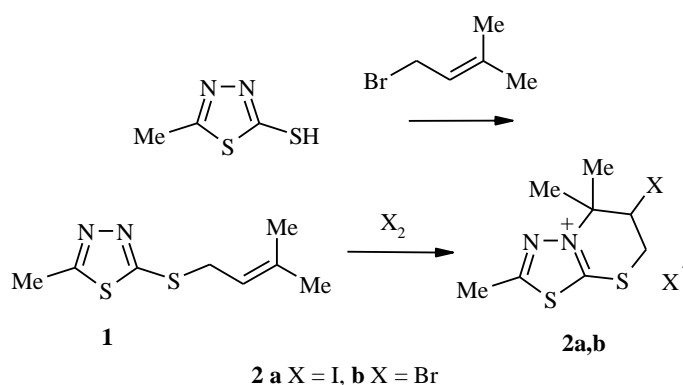


СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 6,7-ДИГИДРО-5Н-[1,3,4]ТИАДИАЗОЛО[2,3-*b*][1,3]ТИАЗИНИЕВОЙ СИСТЕМЫ

Ключевые слова: галогенид 6-галоген-2,5,5-триметил-6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]-тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния, 2-метил-5-[(3-метилбут-2-ен-1-ил)сульфанил]-1,3,4-тиадиазол, РСА.

Показано, что взаимодействие 2-пренилтио-5-метил-1,3,4-тиадиазола (**1**) с бромом и иодом протекает с образованием продуктов галогенциклизации с участием атома азота тиадиазольного цикла – галогенидов 6-галоген-2,5,5-триметил-6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния **2a,b**. При этом образования заметных количеств продуктов реакции по атому серы отмечено не было. Ранее синтез 6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло-[2,3-*b*][1,3]тиазиниевой системы осуществлён реакцией 2,5-димеркапто-1,3,5-тиадиазола с 1,3-дибромпропаном [1].



Соединение **1** синтезировано реакцией 2-меркапто-5-метил-1,3,4-тиадиазола с 1-бром-3-метилбут-2-еном. Структуры соединений подтверждены данными спектров ЯМР ^1H , а структура иодида **2a** также данными РСА.

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. РСА проведён на автоматическом четырёх-кружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, 295(2) К, $\omega/2\theta$ -сканирование). Для анализа использован обломок светло-жёлтого призматического кристалла размером 0.226 × 0.095 × 0.034 мм. Кристалл моноклинный, пространственная группа $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки $a = 6.7607(2)$, $b = 18.4770(6)$, $c = 10.6587(3)$ Å, $\beta = 100.836(2)^\circ$, $V = 1307.72(7)$ Å 3 , для брутто-формулы $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{I}_2\text{N}_2\text{S}_2$ $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2.307$ г/см 3 , $\mu = 5.097$ мм $^{-1}$. В интервале углов $2.94 < \theta < 30.50^\circ$ собрано 9153 отражения, из них независимых 3914 ($R_{\text{int}} = 0.0185$), в том числе 2821 с $I > 2\sigma(I)$, для $\theta = 30.50^\circ$ комплектность 98.0%. Поправка на поглощение введена аналитически [2] по модели многогранного кристалла. Структура решена и уточнена с использованием пакета программ SHELX [3]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели "наездника" с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения структуры: $R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0781$ (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0449$, $wR_2 = 0.0802$ (по всем отражениям при факторе добротности $S = 1.029$).

Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности $\Delta\rho = 2.099$ и -1.637 $\text{e}/\text{Å}^3$. Данные РСА в виде cif-файла зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 793711). Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

2-Метил-5-[(3-метилбут-2-ен-1-ил)сульфанил]-1,3,4-тиадиазол (1). К раствору 0.10 г (4 ммоль) металлического натрия в 10 мл этанола добавляют 0.53 г (4 ммоль) 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола и 0.47 мл (4 ммоль) бромистого пренила и кипятят 2 ч. После охлаждения фильтруют, испаряют этанол, остаток обрабатывают эфиром. После испарения эфира получают соединение **1** в виде жёлтого масла. Выход 0.50 г (63%). Найдено, %: С 47.65; Н 6.01; N 32.04; S 13.86. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 47.97; Н 6.04; N 32.01; S 13.98.

Иодид 6-иод-2,5,5-триметил-6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния (2a). К раствору 0.20 г (1 ммоль) соединения **1** в 2 мл этанола добавляют раствор 0.51 г (2 ммоль) I_2 в 4 мл этанола. Через 24 ч раствор декантируют, осадок растворяют в 3 мл ацетона и приливают к нему раствор 0.37 г (2 ммоль) $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл ацетона. Образовавшийся светло-жёлтый осадок отфильтровывают. Выход 0.32 г (97%), т. пл. 116°C (из этанола, с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.79 (3Н, с, CH_3); 1.83 (3Н, с, CH_3); 2.77 (3Н, с, CH_3 аром.); 3.91 (1Н, д, д, $J = 14.1$, $J = 7.1$, SCH_2); 4.17 (1Н, д, д, $J = 14.1$, $J = 3.1$, SCH_2); 5.29 (1Н, м, CH). Найдено, %: С 21.02; Н 2.54; I 55.96; N 6.28; S 14.03. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{I}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 21.16; Н 2.66; I 55.89; N

6.17; S 14.12.

Бромид 6-бром-2,5,5-триметил-6,7-дигидро-5Н-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]-тиазиния (2b). К раствору 0.11 г (0.5 ммоль) соединения **1** в 3 мл хлороформа добавляют по каплям при охлаждении льдом раствор 0.028 мл (0.5 ммоль) Br₂ в 3 мл хлороформа. Через 24 ч хлороформ испаряют, остаток обрабатывают ацетоном и отфильтровывают. Выход 0.19 г (67%), т. пл. 196–200 °С (с разл.). Спектр ЯМР Н¹, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.74 (3H, с, CH₃); 1.85 (3H, с, CH₃); 2.78 (3H, с, CH₃ аром.); 3.89 (1H, д. д, *J* = 14.4, *J* = 5.5, SCH₂); 4.22 (1H, д. д, *J* = 14.4, *J* = 2.8, SCH₂); 5.44 (1H, м, CH). Найдено, %: С 26.53; Н 3.18; Br 44.59; N 7.87; S 17.64. С₈Н₁₂Br₂N₂S₂. Вычислено, %: С 26.68; Н 3.36; Br 44.37; N 7.78; S 17.81.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Bottino, U. Chiacchio, F. R. Fronczek, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.*, **54**, 2024 (1989).
2. R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr.*, **A51**, 887 (1995).
3. G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, release 97-2. Univ. of Göttingen, Germany, 1998.

Д. Г. Ким,* Н. М. Судолова, П. А. Слепухин,^а
В. Н. Чарушин^а

Южно-Уральский государственный университет,
Челябинск 454080, Россия
e-mail: kim_dg48@mail.ru

Поступило 16.09.2010

^аИнститут органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург 620990, Россия

ХГС. – 2010. – № 11. – С 1744.