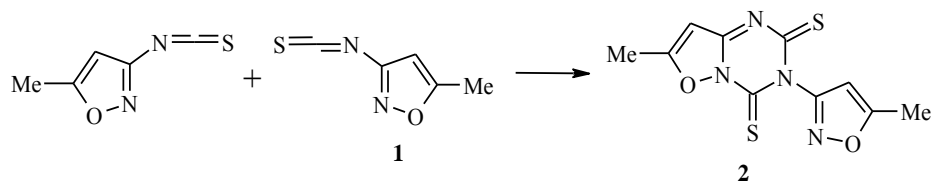


ДИМЕР 5-МЕТИЛ-3-ИЗОКСАЗОЛИЛИЗОТИОЦИАНАТА

Ключевые слова: димер, изоксазолилизотиоцианат, тиадиазол, циклизация.

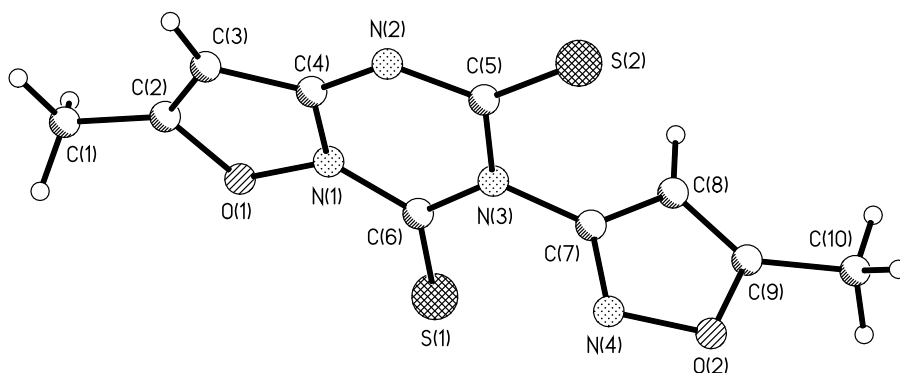
С целью поиска физиологически активных соединений в ряду производных 1,2,4-тиадиазола мы получили 5-метил-3-изоксазолилизотиоцианат (**1**) из 3-амино-5-метилизоксазола реакцией с тиофосгеном. Строение синтезированного соединения подтверждено получением продуктов его реакций с аминами и установлено по данным спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

При комнатной температуре изотиоцианат **1** постепенно закристаллизовывается в соединение структуры **2** – продукт [4+2]-циклоприсоединения:



Исследование методами ЯМР и РСА подтвердило структуру образовавшегося димера 5-метил-3-изоксазолилизотиоцианата **2**.

В растворе CDCl_3 димер **2** мономеризуется (в спектрах ЯМР ^1H были обнаружены как димер, так и мономер) с образованием в конце продуктов гидролиза.



Структура молекулы соединения **2**

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DPX-200 (200 и 50 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

5-Метилизоксазолил-3-изотиоцианат (1). К охлажденной до 0°C смеси 42.2 мл (0.55 моль) тиофосгена, 92.4 г (1.1 моль) бикарбоната натрия в 200 мл воды при интенсивном перемешивании в течение 1 ч прибавляют по каплям раствор 49.05 г (0.5 моль) 3-амино-5-метилизоксазола в 300 мл метилхлорида, перемешивают реакционную смесь еще 30 мин. Органическую фазу отделяют, промывают насыщенным раствором хлорида натрия (2×100 мл), сушат сульфатом натрия и упаривают. Полученное масло перегоняют, отбирая фракцию $39\text{--}41^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.). Выход 36.8 г (53%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.00 (1H, к, $J = 0.8$, H-4); 2.50 (3H, д, $J = 0.8$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 172.9 (C-5); 153.1 (C-3); 145.4 (NCS); 100.1 (C-4), 13.2 (CH_3). Отнесение сигналов выполнено по протонно-связанным спектрам ЯМР ^{13}C . Найдено, %: C 42.61; H 2.53; N 20.21. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 42.85; H 2.88; N 19.99.

Димер 5-метилизоксазолил-3-изотиоцианата (2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.25 (1H, к, $J = 0.8$, CH); 6.15 (1H, к, $J = 0.8$, CH); 2.70 (3H, д, $J = 0.8$, CH_3); 2.60 (3H, д, $J = 0.8$, CH_3). Найдено, %: C 42.44; H 2.49; N 20.13. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 42.85; H 2.88; N 19.99.

Синтез 5-(дизамещенных)амино-3-(2-оксопропил)[1,2,4]тиадиазолов на основе вновь полученного

5-метил-3-изоксазолилзотиоцианата послужит темой для отдельного сообщения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ОХНМ РАН.

А. Н. Прошин, А. Н. Пушин, М. В. Макаров^а

*Институт физиологически активных веществ РАН,
Черноголовка 142432, Московская обл.
e-mail: proshin@ipac.ac.ru*

Поступило
31.05.2007

^а*Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991*

ХГС. – 2007. – № 11. – С. 1738