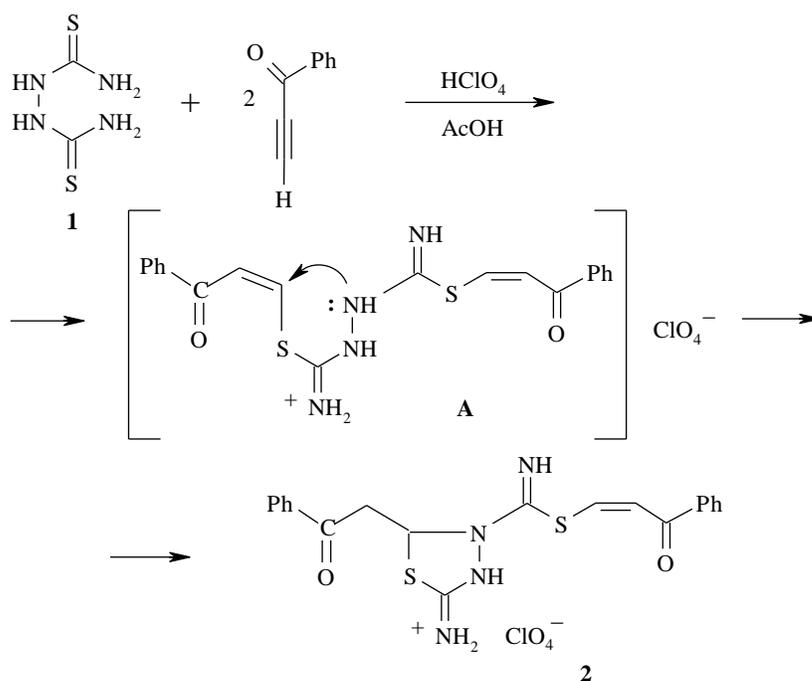


СИНТЕЗ ПЕРХЛОРАТА 4-(2-БЕНЗОИЛВИНИЛТИО)КАРБИМИДОИЛ-5-БЕНЗОИЛМЕТИЛ-2-ИМИНИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛИДИНА

Ключевые слова: 1,2-дитиокарбамоилгидразин, бензоилацетилен, перхлорат 4-(2-бензоил-винилтио)карбимидоил-5-бензоилметил-2-имино-1,3,4-тиадиазолидин.

Соединения с 1,3,4- и 1,2,5-тиадиазольным и тиадиазолидиновым ядром проявляют антибактериальную, фунгицидную, противовоспалительную и противотуберкулезную активности [1–7], поэтому исследование новых производных этих соединений вызывает значительный интерес.

Нами найден новый метод синтеза перхлората замещенного 2-имино-1,3,4-тиадиазолидина взаимодействием 1,2-ди(тиокарбамоил)гидразина (**1**) с бензоилацетиленом в ледяной АсОН в присутствии HClO_4 .



Образование перхлората замещенного 2-имино-1,3,4-тиадиазолидина **2**, вероятно, протекает через стадию образования промежуточного перхлората **A**, который в условиях синтеза внутримолекулярно циклизуется в перхлорат **2**.

В ИК спектре соединения **2** присутствует характерная для аниона ClO_4^- уширенная полоса при 1080–1100, поглощение сопряженной карбонильной группы проявляется при 1680, а несопряженной – при 1710, валентные колебания групп NH – в области 3200–3300 cm^{-1} . В спектре ЯМР ^1H этого соединения олефиновые протоны резонируют в области 8.07–8.09 (д, $J_{\text{эф}} = 9.3$ Гц, SOCH= , *цис*-изомер) и 8.81–8.83 м. д. (д, $J_{\text{эф}} = 9.3$ Гц, SCH=). Резонанс протонов метиленовой группы представляет собой АВ-квартет, в каждой части которого проявляется КССВ с метиновым протоном и в области 3.98–4.05 и 4.32–4.36 м. д. (д, д, д, д, $\text{CH}_2\text{-CH}$). Сигнал метинового протона, связанного с хиральным атомом углерода, имеет вид триплета при 6.96–6.99 м. д.

Легкость образования цикла по гидразиновому фрагменту можно объяснить наличием "α-эффекта", т. е. увеличением нуклеофильности атома азота за счет присутствия рядом еще одного атома азота, имеющего свободную пару электронов.

В результате реакции можно было ожидать также образования перхлората 5-бензоилвинилтио-7-бензоилметил-2-имино-1,3,4,6-тиатриазепина, если бы циклизация протекала с участием атома азота иминогруппы. Однако реакция приводит только к одному соединению **2**, структура которого подтверждена данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров.

ИК спектр соединения **2** записан на приборе Specord IR-75 в таблетке KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DPX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.).

Перхлорат 4-(2-бензоилвинилтио)карбимидоил-5-бензоилметил-2-иминно-1,3,4-тиадиазолидина (2). К раствору 0.6 г (4 ммоль) 1,2-ди(тиокарбамоил)гидразина (**1**) в 15 мл ледяной АсОН добавляют 0.5 мл (4 ммоль) 40% хлорной кислоты и при интенсивном перемешивании медленно раствор 1.0 г (8 ммоль) бензоилацетилена в 20 мл ледяной АсОН. Реакционную смесь перемешивают 8 ч при 20 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре ацетоном. На фильтре остается 0.12 г нерастворившегося в ацетоне исходного соединения **1**. Ацетоновый раствор упаривают досуха, остаток нагревают в метаноле при интенсивном перемешивании при 60 °С в течение 30 мин, нерастворившийся в метаноле осадок отфильтровывают и сушат в вакууме. Выход соединения **2** 0.9 г (45%), темно-красные кристаллы с т. пл. 200–202 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.98–4.05, 4.32–4.36 (2H, т, $J = 6.8$, CH_2CH); 8.07–8.09 (1H, д, $J_{\text{эф}} = 9.3$, $=\text{CHCO}$, *цис*-изомер), 6.96–6.99 (1H, т, $J = 6.8$, CH_2CH), 7.53–8.51 (10H, м, C_6H_5), 8.81–8.83 (1H, д, $J_{\text{эф}} = 9.3$, SCH=). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 44.36 (CH_2), 67.61 ($\text{C}_{(5)}$), 115.30 ($=\text{CHCO}$), 128.27–135.49 (C_6H_5), 148.82 ($\text{S}-\text{CH=}$), 164.53 ($\text{C}_{(2)}$), 166.50 ($\text{S}-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}$), 182.56, 196.96 ($2\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 47.22; Н 3.80; Cl 7.19; N 11.41; S 12.55. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: С 47.01; Н 3.72; Cl 6.95; N 11.00; S 12.54.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Е. Abdel-Rahman, А. М. Mahmoud, *Rev. Roum. Chim.*, **27**, 781 (1982).
2. Т. Н. Комарова, А. Е. Александрова, А. С. Нахманович, Р. А. Щеголева, Т. И. Виноградова, *Хим.-фарм. журн.*, **23**, 1481 (1989).
3. М. Carmack, L. M. Weinstock, US Pat. 3066147; РЖХим., 5Н262П (1965).
4. Y. Pokach, G. W. Reader, US Pat. 4094986; РЖХим., 3О380П (1979).
5. Н. К. Shukla, N. C. Desai, R. R. Astik, K. A. Thaker, *J. Indian Chem. Soc.*, **61**, 168 (1984).
6. L. M. Weinstock, US Pat. 3488360; РЖХим., 4Н412П (1971).
7. Т. Е. Глотова, А. Е. Александрова, А. С. Нахманович, Т. И. Виноградова, *Хим.-фарм. журн.*, **24**, № 11, 48 (1990).

**Т. В. Низовцева, Е. В. Абрамова, А. С. Нахманович,
Л. И. Ларина, В. А. Лопырев**

Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: k301@irioc.irk.ru

Поступило 30.03.2005
После доработки 24.10.2006