

Тринитроацетонитрил, полученный из 0,01 моль амида циануксусной кислоты по методу [2], в 20 мл четыреххлористого углерода при перемешивании добавляют к смеси (15 мл хлороформа, 15 мл уксусной кислоты и 0,01 моль азиды натрия), охлажденной до  $-35^{\circ}\text{C}$ . Во время добавления температура не должна подниматься выше  $-15^{\circ}\text{C}$ . По окончании добавления температуру реакционной смеси доводят до комнатной, отфильтровывают неорганические примеси и отгоняют на ротормном испарителе хлороформ и четыреххлористый углерод. Остаток растворяют в 50 мл воды, доводят pH смеси до слабощелочной (раствором  $\text{NaHCO}_3$ ) и обрабатывают 0,01 моль бромида (или хлорида) тетрабутиламмония. Образовавшееся масло отделяют и оставляют в холодильнике до кристаллизации. Твердое вещество переносят на фильтр, многократно промывают водой, высушивают на воздухе, перекристаллизуют из 50% этанола. Получают 3,0 г (65%, считая на амид циануксусной кислоты) тетрабутиламмониевой соли III,  $T_{\text{пл}} 77...78^{\circ}\text{C}$ . ИК спектр: 3000, 2950, 2900, 1620, 1600, 1460, 1420, 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ]: 150,49 (C=N), 128,32 [C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 59,65; 24,64; 20,60; 13,93 м. д. [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ]:  $-27,05$  (NO<sub>2</sub>);  $-47,50$  (N-тетразол);  $-316,37$  м. д. [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]. Найдено, %: C 46,84; H 7,69; N 24,47. C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 46,94; H 7,88; N 24,33.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grakauskas V., Albert A. H. // J. Heterocycl. Chem. — 1981. — Vol. 18. — P. 1477.
2. Parker C. O., Emmons W. D., Rolewicz H. A., McCallum K. S. // Tetrahedron. — 1962. — Vol. 17. — P. 79.

А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, Б. Л. Корсунский

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913,  
Россия

Институт химической физики в Черноголовке  
РАН, Черноголовка 142432, Московской  
области, Россия

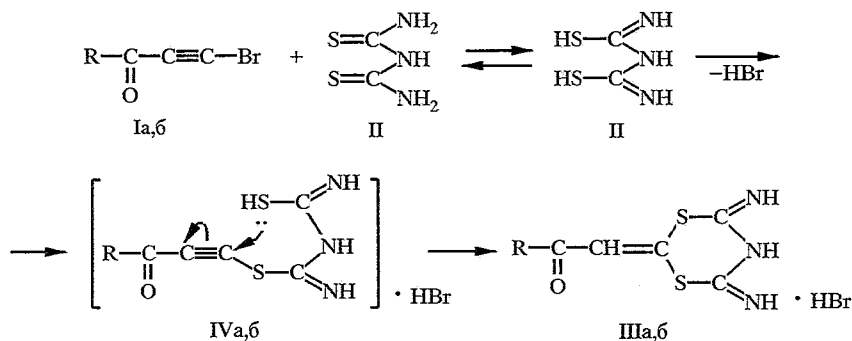
Поступило в редакцию 03.02.98

ХГС. — 1998. — № 3. — С. 416

### НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ГИДРОБРОМИДОВ ЗАМЕЩЕННЫХ 5,6-ДИГИДРО-1,3,5-ДИТИАЗИНОВ РЕАКЦИЕЙ 1-АЦИЛ-2-БРОМАЦЕТИЛЕНОВ С ДИТИБИУРЕТОМ

2,4,6-Тризамещенные 5,6-дигидро-1,3,5-дитиазины получают взаимодействием алифатических и ароматических альдегидов с аммиаком и сероводородом в спирте при  $0^{\circ}\text{C}$  [1]. N-Замещенные 5,6-дигидро-1,3,5-дитиазины получены наряду с тиамидами реакцией 2-замещенных 1,3-дитиетана с этиламино в ацетонитриле при  $20^{\circ}\text{C}$  [2].

Нами показано, что 1-бензоил- и 1-(теоил-2)-2-бромацетилены (Ia,б) реагируют с дитиобиуретом (II) в ледяной уксусной кислоте или бензоле при



I, IV a R = Ph, б R = тиенил-2

20 °С с образованием гидробромидов 2-ацилметилен-4,6-димино-5,6-дигидро-1,3,5-дитиазинов (IIIa,б).

Можно предположить, что реакция включает образование интермедиатов IVa,б, которые далее претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием гидробромидов IIIa,б. Строение соединений IIIa,б подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. ИК спектры получены на приборе UR-20 (таблетки KBr). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов в ДМСО-D<sub>6</sub> получены на спектрометре DS-487 (80 МГц, внутренний стандарт ГМДС), спектры ЯМР <sup>13</sup>C — на спектрометре FX-90 Q (22,49 МГц, CDCl<sub>3</sub>), внутренний стандарт ГМДС.

Гидробромид 2-бензоилметилен-4,6-димино-5,6-дигидро-1,3,5-дитиазина (IIIa). К раствору 1,0 г (5 ммоль) кетона Ia в 20 мл ледяной уксусной кислоты при интенсивном перемешивании добавляют 0,68 г (5 ммоль) дитиобиурета II и перемешивают при 20 °С 5 ч. Охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным эфиром и сушат в вакууме. Выход соединения IIIa 1,48 г (86%), *T*<sub>пл</sub> 240...242 °С. При проведении реакции в бензоле выход соединения IIIa — 64%. ИК спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 1630, 1645 (C=O, C=N), 1680 (C=C), 3280, 3340 (NH). В спектре отсутствует полоса поглощения двузамещенной связи C≡C при 2200...2265 см<sup>-1</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 7,63 (1H, с, CO—CH=); 7,8...8,2 (5H, м, Ph); 10,11 (1H, с, NH); 10,35 м. д. (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 187,03 (C=O); 140,01 (CO—CH=); 121,08 (C<sub>(2)</sub>); 165,57 (C<sub>(4)</sub>); 167,78 (C<sub>(6)</sub>); 136,17; 133,96; 129,02; 128,63 м. д. (Ph). Найдено, %: C 38,42; H 3,00; Br 23,08; N 12,29; S 18,42. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 38,37; H 2,91; Br 23,26; N 12,21; S 18,60.

Гидробромид 2-(геноил-2)метилен-4,6-димино-5,6-дигидро-1,3,5-дитиазина (IIIб) получают аналогично соединению IIIa из 1,08 г (5 ммоль) кетона Ib и 0,68 г (5 ммоль) дитиобиурета. Выход 1,54 г (88%), *T*<sub>пл</sub> 234...236 °С. При проведении реакции в бензоле выход соединения IVb — 61%. ИК спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 1630, 1648 (C=O, C=N), 1685 (C=C), 3285, 3350 (NH). В спектре отсутствует полоса поглощения двузамещенной связи C≡C при 2200...2265 см<sup>-1</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 7,61 (1H, с, CO—CH=); 7,45...8,31 (3H, м, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S); 10,15 (1H, с, NH); 10,38 м. д. (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 187,11 (C=O); 140,08 (CO—CH=); 121,05 (C<sub>(2)</sub>); 165,44 (C<sub>(4)</sub>); 167,80 (C<sub>(6)</sub>); 136,50; 132,24; 130,87; 129,40 м. д. (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S). Найдено, %: C 30,69; H 2,31; Br 22,69; N 11,88; S 27,50. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 30,86; H 2,29; Br 22,86; N 12,00; S 27,43.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takikawa J., Makabe T., Hirose N., Hiratsuka T., Takoh R., Shimada K. // Chem. Lett. — 1988. — N 9. — P. 1517.
2. Okajima N., Okada J. // J. Heterocycl. Chem. — 1990. — Vol. 27. — P. 567.

А. С. Нахманович, Т. Е. Глотова, Т. Н. Комарова,  
В. А. Лопырев

Иркутский институт химии СО РАН,  
Иркутск 664033, Россия  
e-mail: admin@irioc.irk.ru

Поступило в редакцию 02.02.98