

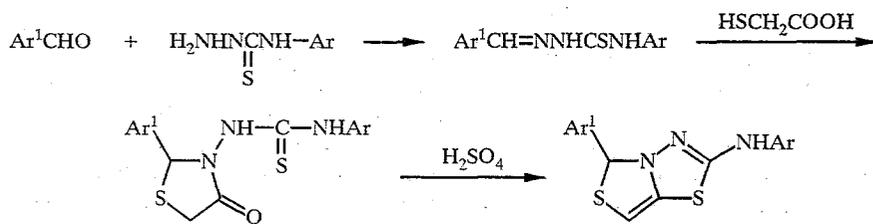
С. Ш. Шукуров, М. А. Куканиев, А. М. Алибаева,  
Б. М. Бобогариев

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ТИОНГИДРАЗИДОВ  
С ПОЛУТИОАЦЕТАЛЯМИ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ.  
ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ  
2-R-ТИО-5-R-5Н-ТИАЗОЛО[4,3-*b*]-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Обнаружено, что ароматические альдегиды, тиогликолевая кислота и тионгидразиды (метилдитиокарбазат) в эквимольных соотношениях при комнатной температуре в концентрированной серной кислоте превращаются в 2-метилтио-5-R-5Н-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазолы.

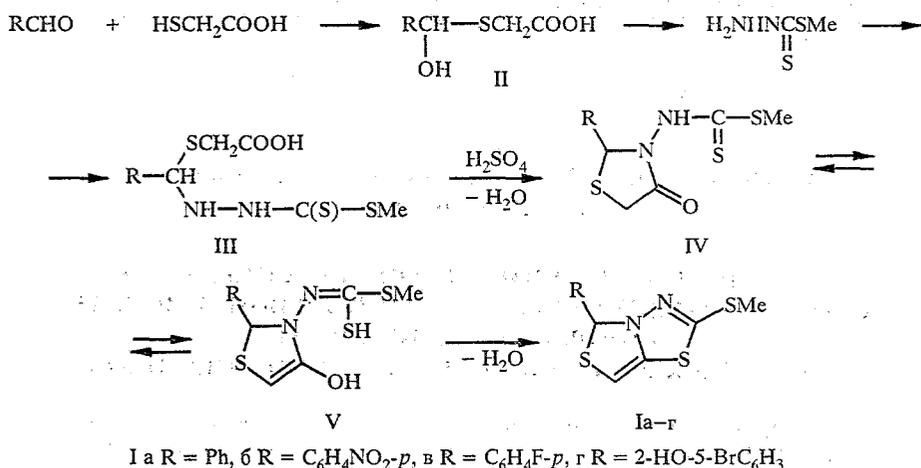
В продолжение наших исследований в области синтеза 2-R-тио-1,3,4-тиадиазолов и их конденсированных аналогов [1—6] найдены пути получения 2-R-тио-5-R-5Н-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазолов (Ia—г).

Существующий метод конструирования данной гетероциклической системы основан на реакции тионгидразидов с альдегидами с образованием гидразонов и последующим их превращением под действием тиогликолевой кислоты в аминозамещенные 3-амино-2-R-4-оксо-1,3-тиазолидины. Кислотная дегидратация последних в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к намеченной цели [7—10]. Указанным путем получены 2-амино(арил-амино)-5-R-5Н-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазолы.



Данный способ является трехстадийным и требует выделения промежуточных продуктов реакции.

Нами предложен одностадийный синтез указанной гетероциклической системы с использованием тионгидразидов, тиогликолевой кислоты и ароматических альдегидов в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре. По нашему наблюдению, наиболее приемлемым путем оказалось предварительное превращение ароматических альдегидов в полутиаоацетали путем смешения эквимольных количеств компонентов. Ввиду экзотермичности реакции образующийся полутиаоацеталь тиогликолевой кислоты II без выделения из реакционной среды может самопроизвольно взаимодействовать с тионгидразидами с переходом в гидразидотиоэфир III. Добавление концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в реакционную смесь и ее выдерживание при комнатной температуре 10...18 ч приводит к 2-R-тио-5-R-5Н-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазолам (Ia—г).



Вероятно, промежуточное соединение III под воздействием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дегидратируется в метиловый эфир N-(2-Аг-4-оксотиазолидин-3-ил)дитиокарбаминевой кислоты IV, который после перехода в энольную форму V, дегидратируясь, трансформируется в конечный продукт Ia—г. Кроме основного продукта Ia—г нам не удалось выделить другие побочные соединения, хотя при циклизации наблюдалось выделение сернистого газа. Этот факт свидетельствует о том, что серная кислота наряду с обезвоживающим действием оказывает также и окислительное.

Соединения Ia—г представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворяющиеся во многих органических растворителях.

В ИК спектрах Ia—г отсутствуют полосы поглощения в области 1630...1680 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний карбонильной группы соединения III, что подтверждает тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазольную структуру. В области 2850...3150 см<sup>-1</sup> имеются три полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями группы СН ароматического кольца. В спектрах наблюдаются полосы (С—С) переменной интенсивности при 1600 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к нормальным колебаниям ароматического кольца. В интервале 1600...500 см<sup>-1</sup> в спектрах присутствует серия полос, появление которых, вероятно, связано с 5-фенил-5Н-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазольным скелетом. В спектрах ПМР сигналы протонов тиометильной группы в виде синглета зафиксированы при 2,26...2,43 м. д. Сигналы метинового протона и протона в положении 5 гидротиазольного кольца проявляются соответственно при 13,04...13,4 и 8,21...8,38 м. д. Резонансные линии протонов фенильного кольца обнаруживаются при 6,51...8,38 м. д.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в таблетках KBr, спектры ПМР — на приборе Tesla 587-С с частотой 80 МГц (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), внутренний стандарт ГМДС. Температура плавления определена на микронагревательном столике Voetius.

Общая методика получения 2-метилтио-5-*R*-5Н-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазолов (Ia—г). Перемешивают 11 ммоль ароматического альдегида и 11 ммоль тиогликолевой кислоты 5...10 мин, затем добавляют порциями 10 ммоль метилдитиокарбазата. Через 30...40 мин смесь переносят на ледяную баню, порциями добавляют 10 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и оставляют на 10...18 ч. Затем разбавляют 3—4-кратным количеством воды, выпавший осадок Ia—г фильтруют и промывают водой до нейтральной реакции. Продукт сушат на воздухе и перекристаллизовывают из изопропанола.

2-Метилтио-5-фенил-5Н-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазол (Ia): ИК спектр: 3130, 2985; 2870, 1610, 1525, 1490, 1330, 1305, 1105, 1045, 965, 875, 760, 690, 670, 610, 532 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР: 2,41

(3H, c, Me), 7,40 (5H, m, Ar), 7,63 (5H, m, Ar), 8,21 (H, c, CH), 13,4 м. д. (H, c, CH). Выход 1,9 г (71,4%),  $T_{пл}$  155...157 °С. Найдено, %: N 10,38.  $C_{11}H_{10}N_2S_3$ . Вычислено, %: N 10,52.

2-Метилтио-5-(4-нитрофенил)-5H-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазол (Iб). ИК спектр: 3090, 3000, 2920, 1615, 1535 (Ar—NO), 1510, 1350 (Ar—NO), 1300, 1120, 1055, 960, 810, 740, 700, 680, 620, 540  $cm^{-1}$ . Спектр ПМР: 2,43 (3H, c, Me), 7,64...8,18 (4H, m, Ar), 8,23 (H, c, CH), 13,18 м. д. (H, c, CH). Выход 2,7 г (87%),  $T_{пл}$  198...201 °С. Найдено, %: N 13,23.  $C_{11}H_9N_3O_2S_3$ . Вычислено, %: N 13,49.

2-Метилтио-5-(4-фторфенил)-5H-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазол (Iв). ИК спектр: 3130, 2985, 2870, 1610, 1510, 1335, 1300, 1235, 1160, 1110, 1040, 965, 830, 645, 525, 505  $cm^{-1}$ . Спектр ПМР: 2,42 (3H, c, Me), 7,18 (2H, m, Ar), 7,70 (2H, m, Ar), 8,20 (H, c, CH), 11,21 м. д. (H, c, CH). Выход 2,05 г (72,2%),  $T_{пл}$  175...177 °С. Найдено, %: N 9,72.  $C_{11}H_9FN_2S_3$ . Вычислено, %: N 9,85.

2-Метилтио-5-(2-окси-5-бромфенил)-5H-тиазоло[4,3-*b*]-1,3,4-тиадиазол (Iг). ИК спектр: 3620 (OH), 3110, 2980, 2860, 1620, 1530, 1483, 1330, 1300, 1270 (ArO), 1190 (ArO), 1055, 925, 810, 645, 530  $cm^{-1}$ . Спектр ПМР: 2,26 (3H, c, Me), 6,60 (H, д, Ar), 7,14 (H, кв, Ar), 7,52 (H, д, Ar), 8,22 (H, c, CH), 13,10 м. д. (H, c, CH). Выход 3 г (82%),  $T_{пл}$  204...205 °С. Найдено, %: N 7,90.  $C_{11}H_9BrN_2OS_3$ . Вычислено, %: N 7,75.

Авторы выражают благодарность проф. Л. И. Бельскому за помощь при подготовке статьи к печати.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шукуров С. Ш., Куканиев М. А. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 2327.
2. Шукуров С. Ш., Куканиев М. А. // ХГС. — 1992. — № 8. — С. 1148.
3. Шукуров С. Ш., Куканиев М. А. // ХГС. — 1993. — № 1. — С. 139.
4. Шукуров С. Ш., Куканиев М. А. // Изв. АН. Сер. хим. — 1993. — С. 231.
5. Шукуров С. Ш., Куканиев М. А., Бобогарибов В. М., Сабиров С. С. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1145.
6. Шукуров С. Ш., Куканиев М. А., Бобогарибов В. М., Сабиров С. С. // ХГС. — 1993. — № 8. — С. 1146.
7. Singh H., Yadav L. D. S., Chandhary J. P. // J. Indian Chem. Soc. — 1983. — Vol. 60. — P. 768.
8. Yadav L. D. S., Vaish A., Sharma S. // J. Agr. and Food Chem. — 1994. — Vol. 42. — N 3. — P. 811; РЖХим. — 1994. — 24Ж334.
9. Vayouty B. E. // J. Serb. Chem. Soc. — Vol. 55. — P. 205.
10. Vayouty B. E., Skulski G. // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. — 1991. — Vol. 39. — P. 449.

Институт химии им. В. И. Никитина АН  
Республики Таджикистан, Душанбе 734063

Поступило в редакцию 01.12.95