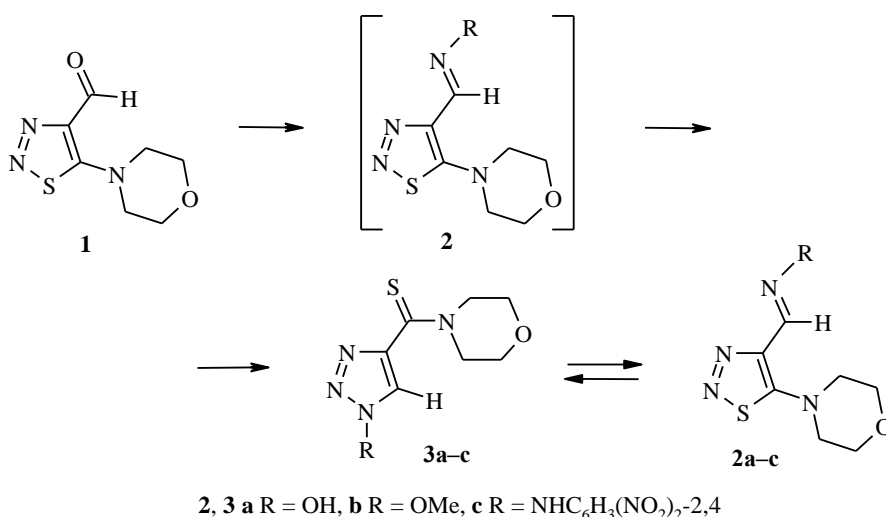


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБРАТИМАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОТИОАМИДА В 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-4-КАРБИМИНЫ

Ключевые слова: диазосоединения, 1,2,3-тиадиазол, 1,2,3-триазол, перегруппировка Корнфорта.

При взаимодействии аминов, гидразидов и гидроксиламинов с 5-диалкиламино-1,2,3-тиадиазол-4-карбальдегидами **1** соответствующие карбиимины **2** не выделяются – в условиях реакции они перегруппировываются в 1,2,3-триазол-4-карботиоамиды **3** [1, 2]. В данной работе мы обнаружили, что при выдерживании в растворе CDCl_3 , DMCO-d_6 , пиридине- d_5 для соединений **3a–c**, содержащих в положении 1 триазольного цикла заместители OH , OMe , $\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -2,4, наблюдается появление соответствующих изомерных структур **2**. Для 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов **3** [2] с арильными и алкильными заместителями в положении 1 цикла обратной перегруппировки обнаружено не было.



В спектре ЯМР ^1H соединений **2** сигнал метинового протона при иминогруппе регистрируется при 8.65 м. д., т. е. со сдвигом в слабое поле на 0.5 м. д. по сравнению с сигналом протона Н-5 триазольной структуры **3**. Синглет протонов метоксигруппы для соединения **2b**, напротив, фиксируется по сравнению с триазолом **3b** в более сильном поле при 3.99 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал атома углерода $\text{C}_{(5)}$ в тиадиазольной структуре **2b** регистрируется в области 168.1 м. д., т. е. со сдвигом на 16.7 м. д. в более сильное поле по сравнению с триазольным изомером (186 м. д.), когда этот атом находится в тиоамидной функции. Атом углерода иминогруппы 1,2,3-тиадиазола ($\text{C}_{(5)}$ в триазоле **3b**), напротив, становится экзоциклическим и его сигнал наблюдается в более слабом поле со сдвигом на 20 м. д. Сигнал атома углерода $\text{C}_{(4)}$ тиадиазольного цикла по сравнению с триазольным находится в более сильном поле (139 по сравнению с 142 м. д.).

В ячейке ЯМР спектрометра было исследовано влияние температуры и природы растворителя на соотношение 1,2,3-триазол–тиадиазол. Установлено, что в ряду растворителей ДМСО, пиридин, хлороформ количество продукта обратной перегруппировки **2** возрастает. Так, для соединения **3b** при комнатной температуре в растворе CDCl_3 в спектрах ЯМР ^1H регистрировали присутствие триазольной **3b** и тиадиазольной **2b** структур в соотношении 6:1 (рассчитано по интегральным интенсивностям сигналов метиновых протонов). Изучение влияния температуры на соотношение изомеров **3b** и **2b** в растворе пиридина- d_5 показало, что при 297 К в растворе пиридина содержится 32% тиадиазольной структуры (рассчитано по соотношению интегральных интенсивностей протонов метокси-группы в спектре ЯМР ^1H). При нагревании раствора до 333 К содержание тиадиазола увеличивается до 38%, при охлаждении наблюдается исходное соотношение изомеров.

Таким образом, нами обнаружено, что перегруппировка Корнфорта для 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов носит обратимый характер для таких заместителей, как OH, OMe, $\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -2,4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант р2004-04-03-96104-р2004урал-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, В. С. Мокрушин, А. В. Ткачев, В. А. Бакулев, ХГС, 707 (2000).
2. Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, Л. В. Дюдя, К. В. Малышева, А. В. Ткачев, А. Падва, В. А. Бакулев, *Изв. РАН, Сер. хим.*, 1258 (2004).

**Т. В. Глухарева, Л. В. Дюдя, Т. А. Поспелова, В. А. Бакулев,
А. В. Ткачев^а, Ю. Ю. Моржерин**

Уральский государственный технический
университет, Екатеринбург 620002,
Россия
e-mail: morzherin@htf.ustu.ru

Поступило в редакцию 07.08.2004

^аНовосибирский институт органической
химии, Новосибирск 630090, Россия
e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru
