

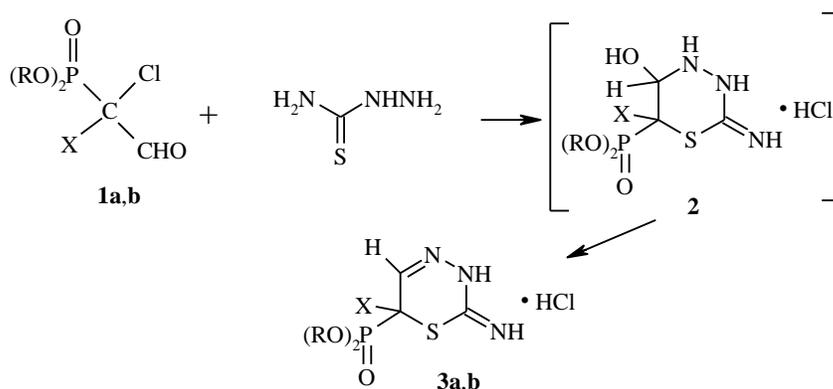
6-ФОСФОРИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗИНЫ

Ключевые слова: фосфорил- α -хлорацетальдегиды, 1,3,4-тиадиазин, тиосемикарбазид.

Гетероциклизация α -галогенкарбонильных соединений с тиосемикарбазидом в зависимости от природы исходного электрофильного субстрата и условий проведения реакции протекает с образованием тиазолов [1], пиразолов [2], тиазолинов [3], тиадиазин [4] и других соединений [5].

Поэтому исследования реакций фосфорил- α -хлорацетальдегидов **1a,b** с тиосемикарбазидом для установления природы образующихся продуктов конденсации и синтеза С-фосфорилированных гетероциклов представляются целесообразными.

Циклоконденсация хлоральдегидов **1** с тиосемикарбазидом протекает в растворе эфира при температуре -5 °С. На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P продуктам реакции приписана структура тиадиазина **3**.



1, 3 a R = *i*-Pr, X = H; **b** R = Et, X = Ph

Наличие в спектре ЯМР ^1H соединения **3a** двух двойных дублетов в области 4.6 и 7.6 м. д. с КССВ $^2J_{\text{HH}} = 7.5$, $^2J_{\text{PH}} = 13.75$ и $^3J_{\text{PH}} = 3.75$ Гц, соответственно, и отсутствие сигнала в области ~ 5 м. д., характерного для метинового протона в полуаминалях, подтверждает образование тиадиазина **3**, а не промежуточного полугидразиналя **2**. В спектре ЯМР ^1H соединения **3b** азометиновый протон проявляется при 7.8 м. д. в виде дублета с КССВ $^3J_{\text{PH}} = 7.5$ Гц.

Химические сдвиги ядер фосфора у соединений **3a,b** находятся при 13.1–13.5 м. д.

Гидрохлорид 6-(диизопропоксифосфорил)-2-имино-3Н,6Н-1,3,4-тиадиазина (3a). К суспензии 0.37 г (4 ммоль) тиосемикарбазида в 15 мл эфира при перемешивании и охлаждении до -5 °С добавляют по каплям 0.98 г (4 ммоль) альдегида **1a** в 10 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 6 ч, растворитель удаляют, к остатку добавляют 4 мл смеси эфира–ацетонитрила, 1:1. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 1.1 г (86%), т. пл. 120–122 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1287 (P=O), 1630 (C=N), 3200 (NH). Спектр ЯМР ^{31}P (32 МГц, CHCl_3 , 85% H_3PO_4), δ , м. д.: 13.1. Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, CDCl_3 , ГМДС), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (12H, д. т, 4CH₃); 4.60 (1H, д. д., $^2J_{\text{HH}} = 7.5$, $^2J_{\text{PH}} = 13.75$, CHS); 5.00 (2H, м, 2OCH); 6.90 (1H, уш. с, NH); 7.20 (1H, уш. с, ^+NH); 7.60 (1H, д. д., $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^3J_{\text{PH}} = 3.75$, =CHN); 11.40 (1H, уш. с, =NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , ТМС), δ , м. д. (*J*, Гц): 182.5 (с, S-C=NH); 140.82 (с, C=N); 55.8 (д, $^1J_{\text{CP}} = 50$, P-CH-S); 49.75 (д, $^1J_{\text{CN}} = 162$, P-CH-S). Найдено, %: Cl 11.42; N 13.36; P 9.91; S 10.20. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: Cl 11.25; N 13.31; P 9.83; S 10.14.

Гидрохлорид 6-(диэтоксифосфорилфенил)-2-имино-3Н-1,3,4-тиадиазина (3b) получают в аналогичных условиях из 1.18 г (4 ммоль) альдегида **1b** и 0.37 г (4 ммоль) тиосемикарбазида. Выход 1.3 г (88%), т. пл. 128–130 °С. Спектр ЯМР ^{31}P (32 МГц, CHCl_3 , 85% H_3PO_4), δ , м. д.: 13.5. Спектр ЯМР ^1H (100 МГц, CDCl_3 , ГМДС), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.00 (6H, д. т, 2CH₃); 4.00 (4H, м, 2OCH₂); 7.30 (1H, уш. с, ^+NH); 7.50 (5H, м, Ph); 7.80 (1H, д, $^3J_{\text{PH}} = 7.5$, =CHN); 11.00 (1H, уш. с, =NH). Найдено, %: Cl 9.81; N 11.64; P 8.62; S 8.86. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: Cl 9.77; N 11.55; P 8.53; S 8.80.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Я. Постовский, А. П. Новикова, Л. А. Чечулина, Л. П. Сидорова, *XTC*, 1051 (1976).
2. H. Beyer, H. Nonenck, L. Reichelt, *Leibigs Ann. Chem.*, **741**, 45 (1970).
3. P. K. Bose, V. K. Nandi, *J. Ind. Chem. Soc.*, **7**, 733 (1930).
4. С. В. Кольцова, Г. П. Андронникова, В. С. Мокрушин, *XTC*, 435 (1991).

5. В. А. Мамедов, Л. В. Крохина, Е. А. Бердников, Я. А. Левин, *ХГС*, 1266 (1996).

Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, Ф. И. Гусейнов

*Казанский государственный
технологический университет,*

Поступило в редакцию 11.04.2003

Казань 420015, Россия
e-mail: eltos@kai.ru

ХГС. – 2003. – № 5. – С. 773
