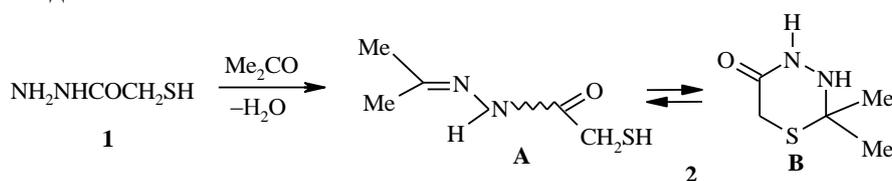


КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ МЕРКАПТОАЦЕТИЛГИДРАЗОНА АЦЕТОНА

Ключевые слова: меркаптоацетилгидразон ацетона, 1,3,4-тиадиазины, кольчато-цепная таутомерия.

Продукты взаимодействия ацетона с гидразидами молочной и α -аминопропионовой кислот имеют линейное гидразонное строение [1, 2]. В противоположность им не известный ранее меркаптоацетилгидразон ацетона, полученный нами после непродолжительного взаимодействия эквимольных количеств гидразида тиогликолевой кислоты (**1**) и ацетона в воде, имеет в кристаллическом состоянии 1,3,4-тиадиазиновое строение **2В**. На это указывают данные спектра ЯМР ^{13}C , снятого в твердой фазе, а именно присутствие в нем типичного сигнала sp^3 -гибридного атома $\text{C}_{(2)}$ при 70 м. д.



В растворах соединения **2** реализуется кольчато-цепное таутомерное равновесие между тиадиазиновой формой **В** и гидразонной формой **А**. Для последней характерно заметное слабopольное смещение сигналов метильных групп в спектре ЯМР ^1H и присутствие сигнала при 150 м. д. ($\text{C}=\text{N}$) в спектре ЯМР ^{13}C . Наряду с явлением кольчато-цепной таутомерии для гидразонной формы **А** в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C наблюдается удвоение отдельных сигналов, обусловленное эффектом заторможенного амидного вращения меркаптоацетильной группы относительно связи $\text{C}-\text{N}$. Обнаруженное сосуществование в растворе гидразонной и 1,3,4-тиадиазиновой форм открывает определенные перспективы для прогнозирования более сложных вариантов таутомерных систем [3, 4], содержащих меркаптоацетилгидразонный фрагмент, с вовлечением в равновесие дополнительных циклических форм.

2,2-Диметил-2,3,5,6-тетрагидро-1,3,4-тиадиазин-5(4Н)-он (2). Выход 75%. Т. пл. 69–71 °С (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (пиридин- d_5), форма **А** (основной конформер, 40%), δ , м. д.: 1.82 (с, CH_3); 2.92 (уш. с, SH); 3.84 (с, CH_2); 10.35 (уш. с, NH); форма **А** (минорный конформер, 15%): 1.97 (с, CH_3); 3.61 (с, CH_2); форма **В** (45%): 1.68 (с, 2CH_3); 3.70 (с, 6-Н); 6.55 (уш. с, NH); 10.81 (уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (твердая фаза), δ , м. д.: 30.3 (2CH_3 и $\text{C}_{(6)}$); 67.9 ($\text{C}_{(2)}$); 172.0 ($\text{C}_{(5)}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSCD_6): форма **А** (основной конформер): 18.2 (CH_3); 25.5 (CH_2); 152.2 ($\text{C}=\text{N}$); 167.2 ($\text{C}=\text{O}$); форма **А** (минорный конформер): 17.8 (CH_3); 26.8 (CH_2); 157.2 ($\text{C}=\text{N}$); 172.4 ($\text{C}=\text{O}$); форма **В**: 29.4 ($\text{C}_{(6)}$); 30.5 (2CH_3); 69.1 ($\text{C}_{(2)}$); 173.9 ($\text{C}_{(5)}$). Найдено, %: С 41.13; Н 6.94; N 19.09. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: С 41.07; Н 6.89; N 19.16.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на спектрометрах Bruker CXP-100, AC-200 и AM-500.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. А. Потехин, В. М. Карельский, *ЖОрХ*, **7**, 2100 (1971).
2. П. С. Лобанов, А. Н. Полторац, А. А. Потехин, *ЖОрХ*, **14**, 1086 (1978).
3. А. Ю. Ершов, А. В. Добродумов, *ХГС*, 825 (2000).
4. А. Ю. Ершов, *ХГС*, (в печати).

А. Ю. Ершов, Н. В. Кошмина^а

*Институт высокомолекулярных соединений
РАН,*

Поступило в редакцию 27.08.2001

*Санкт-Петербург 199004, Россия
e-mail: erшов@hq.macro.ru
"Санкт-Петербургский государственный
университет,
Санкт-Петербург 198904, Россия*

ХГС. – 2001. – № 10. – С. 1431