

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

XXVI. СИНТЕЗ α -ЦИАНАЛКИЛ-N-АРИЛКАРБАМАТОВ

В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

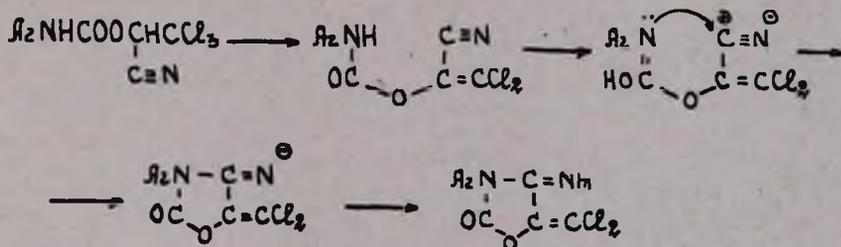
Поступило 20 VI 1969

Взаимодействием арилизоцианатов с циангидринами альдегидов и кетонов в присутствии пиридина в качестве катализатора синтезированы α -цианалкил-N-арилкарбаматы.

Установлено, что полученные Хаскиным с сотрудниками продукты являются не α -цианизопропиловыми эфирами хлормуравьиной и фенолкарбаминовой кислот, а производными оксазолина и оксазолидина. Показано также, что большинство эфиров, описанных Швейцовой-Шиловской с сотрудниками, является не α -цианалкил-N-арилкарбаматами, а побочными продуктами взаимодействия арилизоцианатов с циангидринами.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

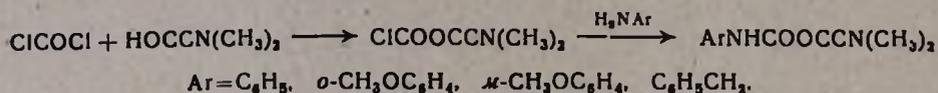
Ранее нами было показано [1], что при дегидрохлорировании α -циан- β,β -трихлорэтил-N-арилкарбаматов образуются замещенные производные иминооксазолидинов. При этом предполагалось, что вначале образуются α -циан- β,β -дихлорвинил-N-арилкарбаматы, которые затем подвергаются внутримолекулярной циклизации:



С целью изучения внутримолекулярной циклизации родственных соединений необходимо было синтезировать α -цианалкил-N-арилкарбаматы, по литературным данным являющиеся промежуточными продуктами синтеза пестицидов, лекарственных продуктов и красителей.

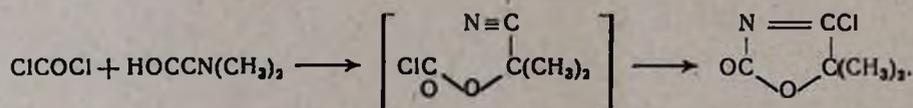
Простейший представитель этого класса соединений цианметил-N-фенилкарбамат получен взаимодействием фенилизоцианата с формальдегидциангидрином при 130° [2].

Швейцова-Шиловская с сотрудниками [3] описали синтез и инсектицидные свойства большого ряда эфиров карбаминных кислот, а также привели данные о синтезе α -цианэтиловых и α -циан- α -метилэтиловых эфиров *п*-толил-, *м*-хлорфенил- и *п*-хлорфенилкарбаминных кислот, полученных ими взаимодействием соответствующих циангидринов с арилизоцианатами. Хаскин с сотрудниками [4] описали способ получения тех же эфиров, основанный на взаимодействии α -цианизопропилового эфира хлормуравьиной кислоты с ароматическими аминами по схеме:



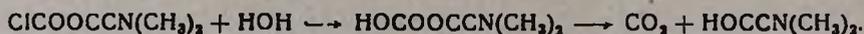
Один из полученных этим способом эфиров— α -циан- α -метилэтил-N-фенилкарбамат плавится при 262—264°, по данным же Швейцовой-Шиловской—при 188—189°. Такое явное несоответствие температуры плавления одного и того же эфира побудило нас к более детальному проведению синтеза и изучению свойств α -цианалкил-N-арилкарбаматов. Нам пришлось повторить опыты указанных авторов согласно предложенным ими же прописям.

В более ранней работе Хаскина с сотрудниками [5], указывалось, что при взаимодействии фосгена с ацетонциангидрином образуется эфир с т. пл. 70—72°, что подтвердилось нашими опытами. При изучении данных ИК спектроскопии было установлено, что кажущийся эфир не содержит циан группы. Некоторые структурные особенности этого соединения дали основание предположить, что оно в условиях опыта подвергается внутримолекулярной циклизации, в результате чего образуется производное оксазолина—2-оксо-4-хлор-5,5-диметил-(3)оксазолин:

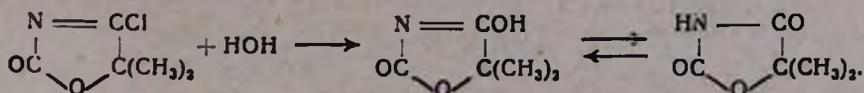


В ИК спектре полученного соединения обнаружены характерные частоты карбонильной группы в сложных эфирах в области 1760, 1810 и $\text{N}=\text{C}$ при 1580 cm^{-1} .

При гидролизе эфира, описанного Хаскином с сотрудниками, следовало ожидать образования ацетонциангидрина по схеме:

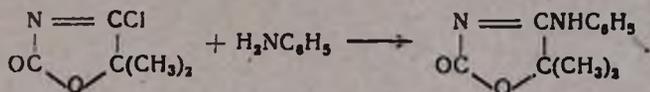


Нами же установлено, что при этом образуется кристаллическое вещество с т. пл. 75—76°. Образование последнего можно объяснить только в том случае, если учесть, что при взаимодействии фосгена с ацетонциангидрином получается не хлоругольный эфир, а 2-оксо-4-хлор-5,5-диметил(3)оксазолин:



Строение полученного 2,4-диоксо-5,5-диметил-оксазолидина было доказано данными элементарного анализа и ИК спектроскопии. В ИК спектре найдены следующие группы: NH 3225, C—O— в эфирах 1056, C=O в сложных эфирах 1720, C=O в амидах 1663 см^{-1} .

При взаимодействии 2-оксо-4-хлор-5,5-диметил(3)оксазолина с анилином был получен 2-оксо-4-фениламино-5,5-диметил(3)оксазолин с т. пл. 262—264°:



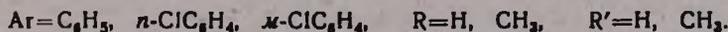
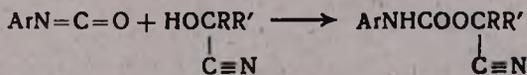
Строение последнего также было доказано ИК спектроскопией. Появление максимума при 1632 см^{-1} следует отнести за счет C=N колебаний. Найдены также полосы NH при 3210—3268, амидного C=O 1728, C₆H₅ 1471, 1845 см^{-1} . Однако, как и в предыдущих соединениях, не найдены частоты, характерные для C≡N группы.

На основании приведенных данных можно заключить, что полученные Хаскиным с сотрудниками продукты являются не α-цианизопропиловыми эфирами хлормуравьиной и фенилкарбаминовой кислот, а вышеуказанными производными оксазолина и оксазолидина.

При повторении опытов Швейцовой-Шиловской с сотрудниками по синтезу α-циан-α-метил-N-фенилкарбамата с т. пл. 188—189° и других эфиров путем нагревания арилизоцианатов с циангидринами при 90° в среде сухого толуола, вместо ожидаемых эфиров, нами были получены N,N'-диарилмочевины ArNHCONHAr (Ar=C₆H₅, т. пл. 235°, *l*-C₆H₄, т. пл. 306—7°). Следовательно, большинство эфиров, описанных Швейцовой-Шиловской с сотрудниками, являются не α-цианалкил-N-арилкарбаматами, а побочными продуктами взаимодействия арилизоцианатов с циангидринами.

Поскольку указанные эфиры могли представить как химический, так и практический интерес, мы задались целью разработать способ их получения, обеспечивающий чистоту и высокий выход продуктов реакции.

Сущность разработанного нами способа заключается в конденсации арилизоцианатов с циангидринами формальдегида, уксусного альдегида и ацетона в присутствии пиридина в качестве катализатора:



Применение каталитических количеств пиридина в значительной степени ускоряет конденсацию изоцианатов с циангидринами. Поэтому

большинство эфиров нами было получено при сравнительно низкой температуре. Подавление, таким образом, побочных реакций дало возможность получить ожидаемые продукты с хорошими выходами (70—92% теории). Строение синтезированных α -цианалкил-N-арилкарбаматов доказано данными ИК спектроскопии. Так, в спектре α -циан- α -метилэтил-N-фенилкарбамата с т. пл. 136—137° (по данным Хаскина—262—264°, Швейцовой-Шиловской—188—189°) найдены характерные полосы поглощения —C≡N группы при 2230; NH при 3330; —C=O в амидах при 1690 и бензольного кольца при 1600 см⁻¹.

Выходы, температуры плавления и данные элементарного анализа полученных соединений в сопоставлении с литературными данными приведены в таблице.

Таблица

Соединения	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ N, %		Выход, по лит. данным, %	Т. пл. по лит. данным, °С
				найденно	вычислено		
C ₉ H ₉ NHCOOCH ₂ CN	C ₉ H ₉ O ₂ N ₂	75	82—83	16,16	15,91	—	74—75
C ₉ H ₉ NHCOOCH(CN)CH ₃	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	88	77—78	14,48	14,71	46	81—82
C ₉ H ₉ NHCOOC(CN)(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂	92	136—137	13,13	13,72	24	188—189
<i>n</i> -C ₁₀ H ₉ NHCOOCH ₂ CN	C ₉ H ₉ O ₂ N ₂ Cl	90,4	98—100	12,85	13,30	—	—
<i>n</i> -C ₁₀ H ₉ NHCOOCH(CN)CH ₃	C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂ Cl	80,5	92—94	12,08	12,48	22	204—206
<i>n</i> -C ₁₀ H ₉ NHCOOC(CN)(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl	70,6	117—119	12,03	11,76	72	214—215
<i>m</i> -C ₁₀ H ₉ NHCOOCH ₂ CN	C ₉ H ₉ O ₂ N ₂ Cl	80,9	112—113	13,33	13,31	—	—

Экспериментальная часть

α -Цианметилловый эфир фенилкарбаминовой кислоты. К смеси 2,38 г (0,02 моля) фенилизоцианата и 1,25 г (0,022 моля) гликонитрила при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляют 0,025 г пиридина и смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Продукт реакции растворяют в эфире, отфильтровывают, фильтрат промывают водой и после высушивания над сернокислым магнием удаляют эфир при комнатной температуре. Выход 2,3 г (75%); т. пл. 82—83°.

Аналогичным образом получены α -цианметилловый эфир *n*-хлорфенилкарбаминовой кислоты (перекристаллизовывают из толуола) и α -цианэтиловые эфиры фенил- и *n*-хлорфенилкарбаминовых кислот (перекристаллизовывают из октана).

α -Циан- α -метилэтиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты. Смесь 2,38 г (0,02 моля) фенилизоцианата, 1,9 г (0,022 моля) ацетонциангидрина и 0,025 г пиридина оставляют при комнатной температуре на 3—4 дня. Сырой продукт перекристаллизовывают из толуола. Выход 3,7 г (92%); т. пл. 136—137°.

Аналогичным образом получен α -циан- α -метилэтиловый эфир *n*-хлорфенилкарбаминовой кислоты.

*α -Цианметиловый эфир *m*-хлорфенилкарбаминовой кислоты.* Смесь 3 г (0,02 моля) *m*-хлорфенилизотианата, 1,25 г (0,022 моля) гликонитрила и 0,025 г пиридина оставляют при комнатной температуре на ночь. На следующий день к смеси прибавляют 7—8 мл абсолютного бензола и нагревают при 80—90° в течение 3—4 часов, затем отфильтровывают. Выход 3,4 г (80,9%); т. пл. 112—113°.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXVI. α -ՑԻԱՆԱԿԻԼ-N-ԱՐԻԿԱՐԲԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄՐԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պիրիդինի կատալիտիկ քանակների ներկալուծված արիլիզոցիանատների և ալդեհիդների ու կետոնների ցիանհիդրիդների փոխազդմամբ ստացված և բնութագրված են α -ցիանակիլ-N-արիլկարբամատներ:

Ցույց է տրված, որ Պասկինի և ուրիշների ստացած միացությունները ոչ թե քլորմրջնաթթվի և ֆենիլկարբամինաթթվի ածանցյալներ են, այլ օքսազոլինի և օքսազոլիպիինի ածանցյալներ: Պարզված է նաև, որ Շվեյցոլա-Շիլ-լովսկայալի և ուրիշների ստացած միացությունների մեծ մասը α -ցիանակիլ-N-արիլկարբամատներ չեն, այլ արիլիզոցիանատների և ցիանհիդրիդների փոխազդման կողմնակի պրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Решение о выд. авт. свид. по заявке № 1308156/23—4 от 25/II—69 г.
2. M. E. Lambllng, С. г., 127, 65 (1898), Bull. soc. chim. Fr. (3) 19, 774 (1898).
3. К. Д. Швейцова-Шиловская, Н. Н. Мельников, Э. И. Максимова, Т. С. Захарова, Л. П. Бочарова, ЖОХ, 32, 3230 (1962).
4. И. Г. Хаскин, В. И. Кондратенко, Авт. свид. СССР кл. 12о 17 01. (СО 7с) № 183733, Бюлл. изобрет., № 14, 21, 1966.
5. И. Г. Хаскин, В. И. Кондратенко, Авт. свид. СССР, 12о11 (СО7с) № 182134, Бюлл. изобрет., № 11, 17, 1966.