

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХИМИЗМ КОНДЕНСАЦИИ ТИОМОЧЕВИНЫ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ДИВИНИЛ- и МЕТОКСИЭТИЛВИНИЛКЕТОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СУХОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Р. М. ХАЧАТРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

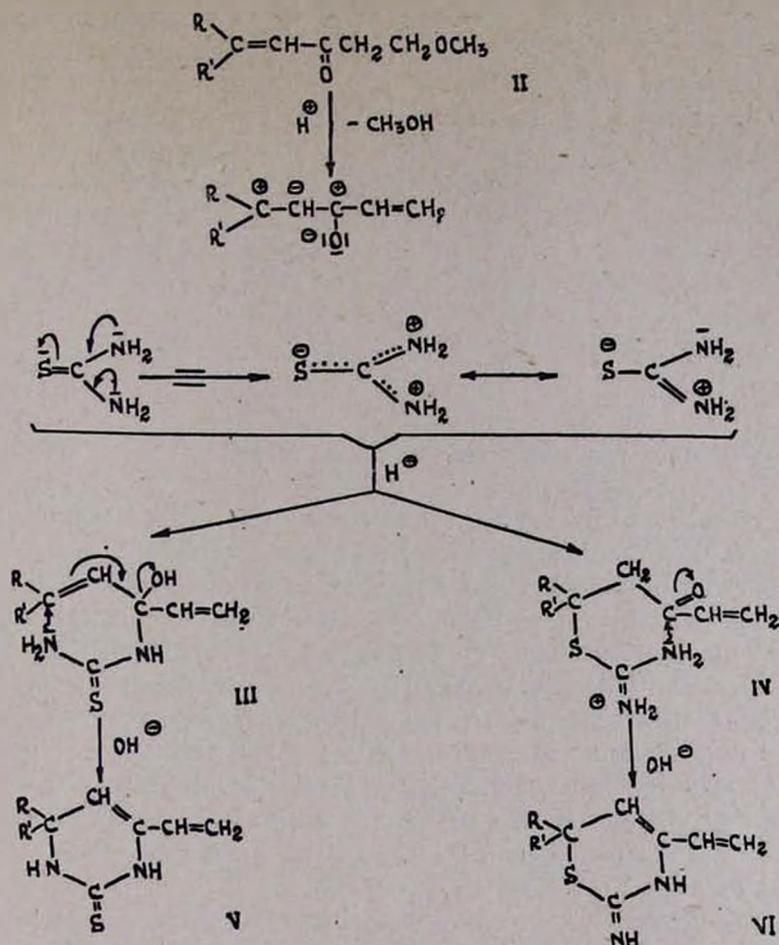
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

Изучен вероятный химизм конденсации замещенных дивинил- (I) и β -метоксиэтилвинилкетонов (II) с тиомочевойной в присутствии сухого хлористого водорода при 120—130°. Первичным продуктом присоединения является смесь изомеров III, IV, которая под действием гидроксильных ионов подвергается циклизации с образованием соответствующих замещенных 2-тиотетрагидропиримидинов V и 2-иминотетрагидро-1,3-тиазинов VI.

Табл. 3, библиограф. ссылок 2.

Известно [1], что α,β -непределенные кетоны и β -оксикетоны с тиомочевойной в спиртовом растворе, насыщенном хлористым водородом, при комнатной температуре образуют 2-иминотетрагидро-1,3-тиазины. Из окиси мезитила и тиомочевойной в присутствии сухого хлористого водорода получена смесь изомеров: хлоргидрат 2-имино-4,6,6-триметилтетрагидро-1,3-тиазина и 2-тион-4,6,6-триметилтетрагидропиримидин. В настоящей работе изучался химизм конденсации тиомочевойной с замещенными дивинил- (I) и β -метоксиэтилвинилкетонами (II) в присутствии сухого хлористого водорода при 120—130°. По аналогии с описанными в литературе примерами [1] предполагается, что в условиях проведенных опытов первичным продуктом реакции является смесь изомерных форм III и IV, обработка которой 10%-ным водным раствором поташа приводит к соответствующим циклическим формам V, строение которых доказано идентификацией известных образцов (V, $R = R' = \text{CH}_3$; $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$; R и R' = пентаметилен) [2] и VI с одновременной дегидратацией по схеме:



С целью установления строения синтезированных соединений III—VI исследованы их ИК спектры поглощения. Наличие в ИК спектрах соединений III и V полос поглощения тиаамидной группы при 1460, 1510 и 1560 см^{-1} (деформационные колебания связи NH) и отсутствие поглощения в интервале частот 2500—2600 (группы SH) и 1600 см^{-1} (группы C=N) свидетельствуют о тионной структуре этих соединений. Кроме того, в кривых поглощения соединений IV, V и VI совершенно отсутствуют полосы поглощения гидроксильной группы в области 3350—3500 см^{-1} , в то время как у соединения III имеется широкая полоса поглощения в интервале 3410—3520 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям OH.

Доказательством структуры соединения IV являются полосы поглощения в области валентных колебаний сопряженной карбонильной группы (1670 и 1690 см^{-1}), с незамещенной двойной связью (1630 см^{-1}). У соединения III есть лишь полоса поглощения незамещенной двойной связи при 1625 см^{-1} , а у соединений V и VI лишь полосы поглощения со-

пряженной двойной связи ($1635\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний группы $=\text{CH}_2$ в области $3060\text{--}3080\text{ см}^{-1}$). Строение соединений IV и VI и их отличие от изомеров III и V подтверждается еще и отсутствием полосы поглощения тиоамидной группы (1510 и 1560 см^{-1}), появлением полос валентных колебаний группы $\text{C}=\text{N}$ в области $1610\text{--}1620$ и наличием частоты 1460 см^{-1} . Спектроскопические данные позволяют предполагать, что замыкание тиомочевинной формы III в 2-тиотетрагидропиримидиновую форму V и изотиурониевой формы IV в 1,3-тиазинную форму VI осуществляется в первом случае за счет аминной группы и $\text{C}=\text{C}$ связи, а во втором—аминной и карбонильной групп, как это показано в схеме.

Экспериментальная часть

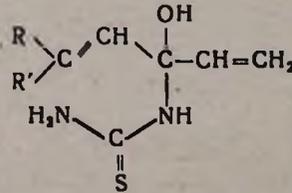
Получение замещенных тиомочевины и изотиурониевых солей (III, IV). Смесь 0,2 моля тиомочевины и 0,1 моля замещенного дивинил- или метоксиэтилвинилкетона при энергичном перемешивании нагревают до 80° . При этой температуре пропускают ток сухого хлористого водорода до тех пор, пока температура смеси не достигнет $120\text{--}130^\circ$. Нагревание продолжают еще 2 часа при 110° . После охлаждения реакционную смесь обрабатывают водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают многократно холодной водой и высушивают. Таким путем получены продукты строения III. Фильтрат выпаривается на водяной бане и остаток окончательно высушивается в вакуум-эксикаторе. Этим путем получены продукты строения IV. Константы соединений III и IV приведены в таблицах 1 и 2.

Продукты III и IV получены также из эквивалентных количеств соответствующих дивинил- или метоксиэтилвинилкетонов и тиомочевины; константы их приведены в таблицах 1,2 в скобках.

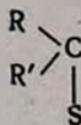
2-Тиотетрагидропиримидины (V) получены обработкой 0,001 моля соответствующего продукта III, 20 мл 10%-ного водного раствора поташа при комнатной температуре. Кристаллы отфильтрованы, промыты водой, ацетоном и эфиром. Выходы 40—60%.

2-Иминотетрагидро-1,3-тиазины (VI) получены аналогично V из соответствующих IV. Кристаллы отфильтрованы, промыты водой, ацетоном и эфиром (табл. 3).

Таблица 1

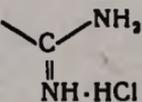
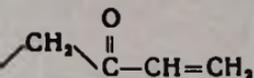


R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						най д е н о			в ы ч и с л е н о		
						C	H	N	C	H	N
CH ₃	CH ₃	60,02 (12,35)	235 разл.	промыто 1:3 водн. спирт.	C ₉ H ₁₄ N ₂ OS	52,15	7,72	15,38	51,61	7,52	15,05
CH ₃	C ₂ H ₅	30,42 (11,64)	192—194	1:1 спирт—вода	C ₉ H ₁₆ N ₂ OS	53,49	8,14	14,32	54,00	8,00	14,00
пентаметилен		26,55 (0)	190—192 разл.	1:1 спирт—вода	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ OS	57,97	8,00	12,33	58,40	7,96	12,39



R	R'	Выход, %	Т. разл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации
CH ₃	CH ₃	36,35 (53,18)	213—214	промыто этил. спирт.
CH ₃	C ₂ H ₅	68,61 (56,87)	50—51	спирт—ацетон
пентаметилен		72,09 (58,15)	42—43	спирт—эфир

Таблица 2

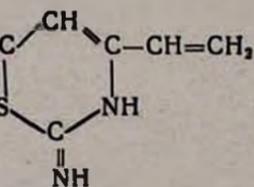


Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}\text{SCl}$	42,82	6,50	12,37	43,15	6,74	12,58
$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}\text{SCl}$	45,60	7,00	12,23	45,66	7,19	11,84
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}\text{SCl}$	50,26	7,12	10,50	50,28	7,24	10,66

R
R'

R	R'	Выход, %	Т. разл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации
CH ₃	CH ₃	57,58	175—176	промыто водн. спирт.
CH ₃	C ₂ H ₅	69,12	113—114	1 : 1 спирт—вода
пентаметиден		81,73	101—103	1 : 1 спирт—вода

Таблица 3



Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
$C_8H_{12}N_2S$	56,84	7,04	16,92	57,14	7,14	16,67
$C_9H_{14}N_2S$	59,47	7,48	15,48	59,34	7,69	15,38
$C_{11}H_{16}N_2S$	63,11	7,54	13,33	63,46	7,69	13,46

ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ ԴԻՎԻՆԻԼ-, β -ՄԵԹՕՔՍԻԹԻԼԿԻՆԻԿԵՑՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՔԻՈՄԻՉԱՆՑՈՒԹԻ ԿՈՆԻԵՆՍՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՔԻՄԻՉՄԸ

Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ տեղակալված դիվինիլ- և β -մեթօքսիէթիլվինիլ-կետոնները (I, II) թիոմիզանյութի հետ, բլորաչրածնի ներկայությամբ 120—130° տաքացնելիս առաջացնում են համապատասխան տեղակալված թիոմիզանյութի (III) և իզոթիուրենիումային աղի (IV) խառնուրդը: Խառնուրդից III և IV իզոմեր ձևերի բաժանումը իրականացված է ելնելով վերջիններիս շրոմ լուծվելու տարբերությունից: Ցույց է տրված, որ III և IV իզոմեր ձևերը 10%-ոց ջրալին պոտաշի ներկայությամբ ենթարկվում են ցիկլի փակման, առաջացնելով համապատասխան 2-թիոտետրահիդրոպիրիմիդին (V) և 2-իմինոտետրահիդրո-1,3-թիազին (VI): Ստացված III—VI միացությունների կառուցվածքը ապացուցված է ինֆրակարմիր սպեկտրների միջոցով, հալման կետերի համեմատությամբ և էլեմենտային անալիզի տվյալներով: Սինթեզված բոլոր միացությունների որոշ հաստատումներ փերված են 1-3 աղյուսակներում:

CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS.

THE CONDENSATION MECHANISM OF SUBSTITUTED DIVINYL- AND β -METHOXYETHYL VINYL KETONES WITH THIOUREA

R. M. KHACHATRIAN and S. H. VARTANIAN

The Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry,
Armenian Academy of Sciences (Yerevan)

It has been shown that substituted divinyl- and β -methoxyethylvinyl ketones (I, II) when heated with thiourea in the presence of hydrogen chloride form mixtures of the corresponding substituted thiourea (III) and the isothiuronium salts (IV).

The isomers III and IV undergo ring closure in basic media yielding the corresponding tetrahydropyrimidine-2-tions (V) and 2-iminotetrahydro-1,3-thiazines (VI).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 75, 1025 (1963).
2. P. M. Хачатрян, С. К. Пиренян, С. А. Вартанян, *Арм. хим. ж.*, 24, 610 (1971).