

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIII. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Т. Р. АКОПЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мвджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 IV 1973

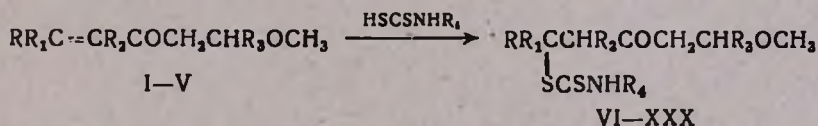
Взаимодействием β -метоксиэтилвинилкетонов (I—V) с дитиокарбаминовой и N-замещенными дитиокарбаминовыми кислотами получены эфиры дитиокарбаминовых кислот VI—XXX. Последние при $R=H$ в присутствии 60% серной кислоты подвергаются циклизации с образованием соответствующих 2-тиогексагидротиазинов (XXXIII—XXXVII).

Табл. 2, библи. ссылок 5.

Недавно нами было показано, что дитиокарбаминовые кислоты присоединяются к β,β -диалкилдивинилкетонам, образуя эфиры дитиокарбаминовых кислот [1].

Настоящее сообщение посвящено изучению реакции присоединения незамещенной и N-замещенных дитиокарбаминовых кислот к β -метоксиэтилвинилкетонам (I—V).

Установлено, что присоединение происходит по винильной группе метоксиэтилвинилкетона с образованием соответствующих эфиров дитиокарбаминовых кислот VI—XXX.



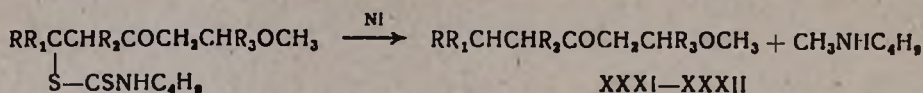
I, VI—X, $R=R_1=H$, $R_2=R_3=CH_3$; II, XI—XV, $R=R_1=CH_3$, $R_2=R_3=H$;
 III, XVI—XX, $R=CH_3$, $R_1=C_2H_5$, $R_2=R_3=H$, IV, XXI—XXV, R и R_1 —пентаметилен,
 $R_2=R_3=H$, V, XXVI—XXX, R и R_2 —тетраметилен, $R_1=H$, $R_3=CH_3$.
 Везде $R_4=H$, CH_3 , C_4H_9 , C_6H_{11} , C_7H_7 .

Образующиеся продукты представляют собой устойчивые при хранении вязкие маслообразные вещества, разлагающиеся при перегонке. Их очистка осуществлялась методом вымораживания сухим льдом из смеси эфир-петролейный эфир, а чистота определялась на тонком слое адсорбента окиси алюминия, а также ГЖХ на приборе «Хром-2».

Строение синтезированных эфиров VI—XXX установлено с помощью ИК и ЯМР спектроскопии.

Все соединения обладают ациклической структурой оксоалкиловых эфиров дитиокарбаминовых кислот, о чем свидетельствует интенсивная полоса поглощения в области $1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, соответствующая $\text{C}=\text{O}$ -группе, а в ЯМР спектрах обнаружены сигналы, характерные для CH_3O -группы в области 3,2—3,25 и 7,2—7,25 м. д. для NH -группы. В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения в области $1650\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ сопряженной двойной связи.

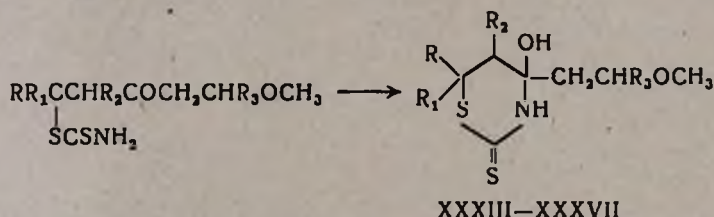
Установлено, что соединения XIII и XXVIII, аналогично [2], под действием никеля Ренея подвергаются десульфурации с образованием насыщенных метоксикетонов XXXI—XXXII и метилбутиламина. Константы XXXII совпадают с литературными данными [3].



$\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; $\text{R}_1=\text{H}$, R и R_2 =тетраметилен, $\text{R}_3=\text{CH}_3$.

Интересно было также изучить возможность циклизации эфиров VI—XXX, содержащих различные аминные функции и активную карбонильную группу и могущих образовать различные N-замещенные тиазинтионы-2, образование которых, по литературным данным [5], связано с миграцией протона при атоме азота к карбонилу в соответствии с пространственным сближением карбонильной и аминной групп.

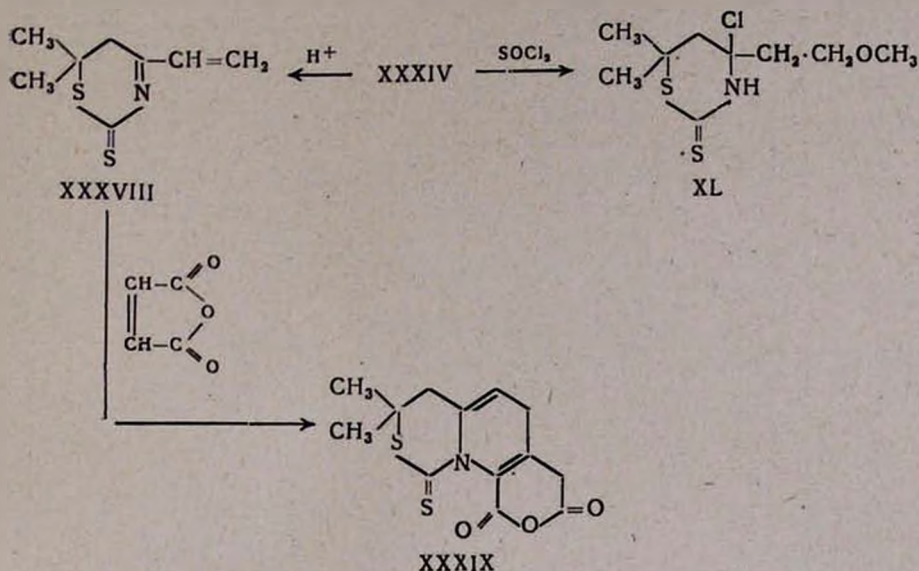
Установлено, что из эфиров дитиокарбаминовых кислот VI—XXX подвергаются циклизации (60% серной кислотой при комнатной температуре) только производные $\text{R}_4=\text{H}$ с образованием 6,6,5-замещенных-4-окси-4-(2-замещенных-2-метоксиэтил)гексагидротиазинтионов-2 (XXXIII—XXXVII).



XXXIII, $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; XXXIV, $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$;
XXXV, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; XXXVI, R и R_1 =пентаметилен,
 $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; XXXVII, $\text{R}=\text{H}$, R_1 и R_2 =тетраметилен, $\text{R}_3=\text{CH}_3$.

Строение соединений XXXIII—XXXVII доказано спектральным анализом и химическим путем. В ИК спектрах соединений обнаружены полосы поглощения амидной (1560 см^{-1}), эфирной ($1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$) и гидроксильной групп ($3360\text{--}3450\text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям меркапто- и карбонильной групп, во всех полученных соединениях XXXIII—XXXVII отсутствуют.

На примере соединения XXXIII отщеплением гидроксильной группы и метанола в присутствии 60% серной кислоты при 60° или *n*-толуолсульфокислоты при 120°/2 мм получено тетрагидропроизводное XXXVIII, взаимодействием которого с ангидридом малеиновой кислоты получен аддукт XXXIX. Хлорированием соединения XXXIV хлористым тионилем в абс. бензоле получено соответствующее хлорпроизводное XL.



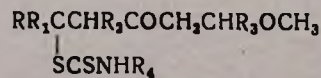
Экспериментальная часть

1,1,2,5-Тетразамещенные 1-(*N*-*R*₄-тиокарбамоилтио)-5-метоксибензан-3-оны (VI—XXX). К охлажденной до —5—0° смеси эквимольных количеств кетона и 40% водного раствора дитиокарбамата медленно, по каплям, добавляют рассчитанное количество конц. HCl. Затем температуру реакционной смеси доводят до комнатной и перемешивают 5—6 час. Смесь экстрагируют эфиром, несколько раз промывают водой и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки эфира полученные маслообразные вещества очищают методом вымораживания из смеси эфир-петролейный эфир (2:1). Некоторые константы синтезированных эфиров VI—XXX приведены в табл. 1.

Десульфирование. 0,01 моля эфира дитиокарбаминовой кислоты в 80 мл абс. этанола и 35 г никеля Ренея перемешивают при 75° 6 час. После отфильтрования и отгонки спирта остаток перегоняют в вакууме; получают: 54,2% XXXI, т. кип. 67—70°/14 мм, n_D^{20} 1,4235, d_4^{20} 0,9148 [3]; 74,0% XXXII, т. кип. 88—90°/3 мм; n_D^{20} 1,4592, d_4^{20} 0,9446. Гидрохлорид метилбутиламина плавился при 166—170° [4].

6,6,5-Замещенные 4-окси-4-(2*R*₃-2-метоксиэтил)гексагидротиазин-тионы-2 (XXXIII—XXXVII). Смесь 0,1 моля эфира дитиокарбаминовой

Таблица 1



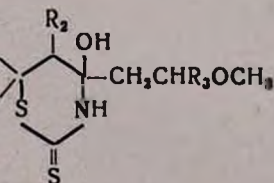
№ соеди- нения	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %								R _f
								н а й д е н о				в ы ч и с л е н о				
								C	H	N	S	C	H	N	S	
VI	H	H	CH ₃	CH ₃	H	96,5	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₂	45,84	7,46	6,07	27,45	45,95	7,28	5,95	27,68	0,45*
VII	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	73,2	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ₂	47,68	8,24	5,87	25,36	47,96	8,05	5,59	25,61	0,49*
VIII	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	89,2	C ₁₃ H ₂₅ NO ₂ S ₂	53,42	8,51	4,57	22,16	53,58	8,64	4,81	22,00	0,62*
IX	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	84,6	C ₁₅ H ₂₇ NO ₂ S ₂	56,48	8,29	4,22	20,31	56,74	8,57	4,41	20,19	0,70**
X	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₇	78,0	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂ S ₂	58,79	7,01	4,07	19,43	59,04	7,12	4,30	19,70	0,72***
XI	CH ₃	CH ₃	H	H	H	98,0	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₂	46,22	7,39	6,00	27,48	45,95	7,28	5,95	27,68	—
XII	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	75,4	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ₂	47,72	7,84	5,25	25,83	47,96	8,05	5,59	25,61	—
XIII	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	89,0	C ₁₃ H ₂₅ NO ₂ S ₂	53,35	8,43	4,90	21,78	53,58	8,64	4,81	22,00	—
XIV	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	60,0	C ₁₅ H ₂₇ NO ₂ S ₂	56,53	8,40	4,36	20,27	56,74	8,57	4,41	20,19	—
XV	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₇ H ₇	91,3	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂ S ₂	58,76	6,94	4,06	19,91	59,04	7,12	4,30	19,70	—
XVI	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	93,8	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ₂	48,30	7,47	5,27	25,93	47,96	8,05	5,59	25,61	—
XVII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	69,8	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂ S ₂	49,88	7,81	5,49	24,63	50,15	8,03	5,35	24,38	—
XVIII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₄ H ₉	85,5	C ₁₄ H ₂₇ NO ₂ S ₂	54,82	8,64	4,81	20,76	55,04	8,90	4,58	20,99	—
XIX	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₁₁	64,3	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂ S ₂	57,82	8,75	4,10	19,20	57,97	8,81	4,22	19,34	—
XX	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₇ H ₇	76,5	C ₁₇ H ₂₅ NO ₂ S ₂	59,84	7,13	4,04	18,62	60,12	7,42	4,12	18,88	—
XXI	пентаметилен		H	H	H	91,2	C ₁₂ H ₂₁ NO ₂ S ₂	52,53	7,39	4,86	23,54	52,33	7,68	5,08	23,28	0,57*
XXII	пентаметилен		H	H	CH ₃	74,6	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂ S ₂	53,72	7,86	4,56	22,39	53,95	8,01	4,84	22,16	0,61**
XXIII	пентаметилен		H	H	C ₄ H ₉	84,3	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂ S ₂	57,72	8,55	4,03	19,43	57,97	8,81	4,22	19,34	—
XXIV	пентаметилен		H	H	C ₆ H ₁₁	68,7	C ₁₈ H ₃₁ NO ₂ S ₂	59,28	8,91	4,15	18,32	59,33	8,99	4,03	18,45	—
XXV	пентаметилен		H	H	C ₇ H ₇	87,3	C ₁₉ H ₃₃ NO ₂ S ₂	62,11	7,25	4,07	17,33	62,43	7,44	3,83	17,54	—
XXVI	H	тетраметилен		CH ₃	H	95,4	C ₁₂ H ₂₁ NO ₂ S ₂	52,55	7,81	4,69	22,93	52,33	7,68	5,08	23,28	—
XXVII	H	тетраметилен		CH ₃	CH ₃	70,7	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂ S ₂	53,66	8,19	4,61	21,83	53,95	8,01	4,84	22,16	—
XXVIII	H	тетраметилен		CH ₃	C ₄ H ₉	88,6	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂ S ₂	57,68	8,64	4,45	19,08	57,97	8,81	4,22	19,34	—
XXIX	H	тетраметилен		CH ₃	C ₆ H ₁₁	71,1	C ₁₈ H ₃₁ NO ₂ S ₂	59,18	8,83	4,09	18,56	59,33	8,99	4,03	18,45	—
XXX	H	тетраметилен		CH ₃	C ₇ H ₇	73,6	C ₁₉ H ₃₃ NO ₂ S ₂	62,23	7,18	3,61	17,75	62,43	7,44	3,83	17,54	—

* Растворители: бензол — эфир-гексан (3:1:1); ** бензол — эфир (4:1); *** гексан — ацетон (5:1); проявитель — йод.

R
R₁

R	R'	R ₂	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C
H	H	CH ₃	CH ₃	97,3	62—63
CH ₃	CH ₃	H	H	98,0	85—86
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	97,6	78—80
пентаметилен		H	H	82,7	64—65
H	тетра- метилен		CH ₃	98,4	90—92

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			
	C	H	N	S	C	H	N	S
$C_9H_{17}NO_2S_2$	45,69	6,92	6,14	27,45	45,95	7,28	5,95	27,68
$C_9H_{17}NO_2S_2$	46,22	7,37	6,00	27,48	45,95	7,28	5,95	27,68
$C_{10}H_{19}NO_2S_2$	48,36	7,83	5,27	25,42	48,19	7,68	5,62	25,68
$C_{13}H_{21}NO_2S_2$	52,61	7,34	4,75	23,46	52,33	7,68	5,08	23,28
$C_{13}H_{21}NO_2S_2$	52,02	7,96	4,99	23,62	52,33	7,68	5,08	23,28

кислоты (VI—XXX, $R_4=H$) и 2,4 г (0,2 моля) 60% серной кислоты перемешивают при комнатной температуре 30 мин. Затем смесь, перемешивая, медленно выливают в стакан с ледяной водой. Выпавшие кристаллы фильтруют и многократно промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе. Константы соединений XXXIII—XXXVII приведены в табл. 2.

6,6-Диметил-4-винил-2Н-5,6-дигидротиазинтион-2 (XXXVIII). А. Смесь 2,4 г (0,01 моля) 6,6-диметил-4-окси-4-метоксиэтилгексагидротиазинтиона-2 и 3,5 мл 60% серной кислоты перемешивают при 60° 2 часа. После охлаждения реакционную смесь медленно выливают в стакан с ледяной водой. Выпавшие светло-желтые кристаллы промывают водой и высушивают в эксикаторе. Выход 1,81 г (95,7%), т. пл. 85—86°. Найдено %: С 51,58; Н 5,89; N 7,65; S 34,48. $C_8H_{11}NS_2$. Вычислено %: С 51,84; Н 5,98; N 7,55; S 34,60.

Б. 2,4 г (0,01 моля) XXXII нагревают в присутствии 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты при 120°/2 мм 2 часа. После охлаждения смесь экстрагируют бензолом и высушивают над серноокислым натрием. После выпаривания растворителя добавляют петролейный эфир. Выпавшие светло-желтые кристаллы идентичны продукту, полученному методом А. Выход 1,77 г (93,5%). Смешанная проба этих соединений плавилась без депрессии.

Диеновый синтез. Смесь 1,8 г (0,01 моля) XXXVI, 1,1 г (0,01 моля) малеинового ангидрида и 100 мл абс. бензола нагревают при 75° 6 час. После концентрирования реакционной смеси остаток обрабатывают петролейным эфиром. Выпавшие кристаллы представляют собой аддукт XXXIX. Выход 1,93 г (68,4%), т. пл. 68—69° (разл.). Найдено %: С 53,55; Н 4,05; N 4,52; S 21,61. $C_{12}H_{13}NO_3S_2$. Вычислено %: С 53,25; Н 3,78; N 4,77; S 21,82.

6,6-Диметил-4-хлор-4-метоксиэтилгексагидротиазинтион-2. На смесь 2,4 г (0,01 моля) XXXIV в абс. бензоле при перемешивании медленно прикапывают 1,8 г (0,015 моля) бензольного раствора хлористого тионила. Выпадают светло-желтые кристаллы. Перемешивают еще 2 часа. Затем фильтруют, осадок промывают на фильтре несколько раз абс. бензолом, высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход 2,34 г (93,6%), т. разлож. 68—69°. Найдено %: Cl 14,07. $C_9H_{16}NOS_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,97.

ՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXXIII. ԴԻԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻՆԱԹԻՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻՔԵԶ ԵՎ ՄԻ
ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

β -Մեթօքսիէթիլվինիլկետոնների (I—V) և դիթիոկարբամինաթթուների փոխազդմամբ սինթեզվել են 1,1,2,5-տեղակալված-1-(N— R_4 -թիոկարբամինիլթիո)-5-մեթօքսիպենտան-4-ոններ (VI—XXX), Յուլյց է տրված, որ (VI—XXX) դիթիոկարբամինաթթվի էսթերներից միմյան $R_1=H$ ածանցյալներն

են, որ 60% ծծմբական թթվի ներկայությամբ, սենյակային ջերմաստիճանում հեշտությամբ ենթարկվում են օդակազոյացման, առաջացնելով 6,6,5-տեղակալված-4-օքսի-4- (2-մեթօքսիէթիլ)հեքսահիդրոթիազին-2-ներ (XXXI—XXXV), 6,6-դիմեթիլ-4-օքսի-4-մեթօքսիէթիլ հեքսահիդրոթիազին-թիոն-3-ի օրինակի վրա կատարված են մի քանի փոխարկումներ:

THE CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIII. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF DITHIOCARBAMINO ACID ESTERS

T. R. HAKOPIAN, R. M. KHACHATRIAN and T. H. VARTANIAN

1,1,2,5-Substituted-1- (N-R₄-thiocarbamoylthio)-5-methoxypentane -4-ones (VI—XXX) have been obtained by the interaction of β -methoxyethylvinylketones (I—V) with dithiocarbamino acids. It has been shown that among the esters only those with R₄ = H readily undergo cyclisation at room temperature and in the presence of 60% sulphuric acid forming 6,6,5-substituted-4-hydroxy-4-(2-methoxyethyl) hexahydrothiazine-2-thiones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 25, 975 (1972).
2. Tatsuo Takeshima, Toshio Hayashi, Motomi Muraoka, Takahiro Tatsuoka, J. Org. Chem., 32, 980 (1967).
3. Н. Н. Назаров, Избр. тр., Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 197.
4. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т II, стр. 635.
5. Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, Л. В. Андреев, ХГС, 1968, стр. 991.