

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXVI. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ТИО-6,6-ДИМЕТИЛ-4-ОКСИ-4-ЦИАН- ЭТИЛГЕКСАГИДРО-1,3-ТИАЗИНА

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

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

Поступило 16 VII 1973

Взаимодействием нитрила 5-метилгексен-4-он-3,1-карбоновой кислоты с дитиокарбаминовой кислотой синтезирована 2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-цианэтилгексагидро-1,3-тиазин. Последний применен в синтезе соответствующих производных V—VIII.

Библ. ссылок 3.

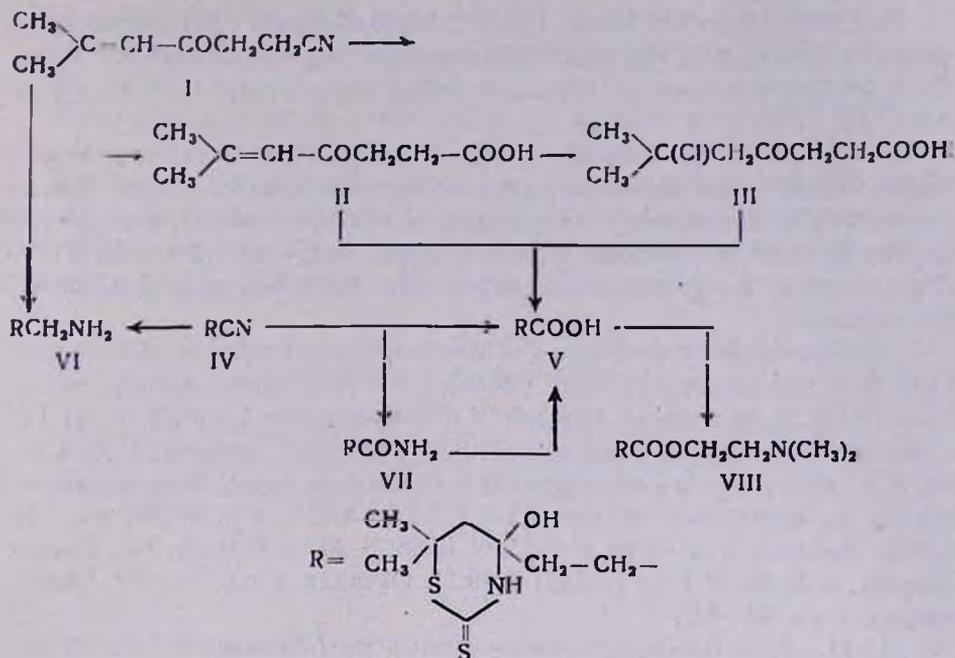
В предыдущих работах было показано, что дитиокарбаминовая кислота присоединяется к замещенным дивинил- и метоксивинилкетонам, образуя эфиры дитиокарбаминовых кислот [1, 2]. Из них N-незамещенные при комнатной температуре в присутствии 60% серной кислоты циклизуются с образованием замещенных 2-тио-4-оксигексагидро-1,3-тиазинов.

В настоящей статье приводятся результаты исследований, посвященных синтезу и превращениям 2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-цианэтилгексагидро-1,3-тиазина (IV), полученного из нитрила 5-метилгексен-4-он-3,1-карбоновой (I) и дитиокарбаминовой кислот.

При взаимодействии кетонов I—III с дитиокарбаминовой кислотой нормальный продукт реакции—2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-цианэтилгексагидро-1,3-тиазин, получается с высоким выходом.

Структура IV подтверждена данными ИК и масс-спектрологии. В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 2260, 3230 и 3265 см^{-1} , характерные для -CN, -NH и -ОН-групп, соответственно. В масс-спектре присутствует интенсивный пик молекулярного иона с массой 230 у. е.

Осуществлены некоторые превращения IV: омыление в V и VII и гидрирование в VI. [Строение V доказано встречными синтезами, исходя из 5-метил-4-гексен-3-она (II) и 5-метил-5-хлоргексан-3-он-1-карбоновых кислот (III)]. Синтез III осуществлен взаимодействием I с 36% HCl. Взаимодействием V с диметил-2-хлорэтиламином получен аммоноэфир VIII.



Экспериментальная часть

Исходные кетоны I и II получены по [3].

5-Метил-5-хлоргексан-3-он-1-карбоновая кислота (III). К нагретым до 50° 11 мл конц. соляной кислоты прикапано 14 г (0,1 моля) кетонитрила I с такой скоростью, чтобы температура составляла $60-65^\circ$, после чего смесь нагревалась 3 часа. После охлаждения смеси осадок был отфильтрован, водный раствор экстрагирован дихлорэтаном и высушен над хлористым кальцием. Перегонкой получено 4,6 г (25,1%) III, т. кип. $120-122^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4420. Найдено %: Cl 18,76. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_3$. Вычислено %: Cl 18,42.

2-Тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-цианэтилгексагидро-1,3-тиазин (IV). К охлажденным до $0-5^\circ$ 30 г (0,2 моля) I прикапано 22 мл конц. соляной кислоты и 22 г (0,2 моля) 40% водного раствора дитиокарбоната аммония. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 5 час., экстрагировалась эфиром и высушивалась над серноокислым натрием. При концентрировании раствора выпало 31,7 г (67,7%) белых кристаллов IV. Т. пл. 125° (с разл.). Найдено %: C 46,81; H 6,20; N 12,57; S 27,63. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$. Вычислено %: C 46,93; H 6,12; N 12,16; S 27,84.

2-Тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-карбоксиэтилгексагидро-1,3-тиазин (V). а. Получен аналогично из 3,5 г (0,02 моля) II, 2,2 г (0,02 моля) 40% водного раствора дитиокарбамата аммония и 2,5 мл конц. соляной кислоты. Выход 3,9 г (71,3%). Т. пл. $104-105^\circ$. Найдено %: C 43,48; H 6,15; N 5,71; S 25,61. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$. Вычислено %: C 43,55; H 6,06; N 5,62; S 25,72.

б. Смесь 3,8 г (0,02 моля) III и 2,2 г (0,02 моля) дитиокарбамата аммония в 75 мл абс. этилового спирта перемешивалась при 60° 6 час. Фильтрованием осадка и отгонкой спирта получено 4,1 г (80,2%) V с т. пл. 104—105°.

в. Смесь 2,3 г (0,01 моля) тиазина IV, 0,8 г (0,02 моля) гидроокиси натрия, 10 мл воды и 50 мл этилового спирта кипятилась 6 час. Отгонкой спирта, подкислением остатка соляной кислотой (рН 5), экстрагированием эфиром и удалением растворителя получено 1,3 г (54,1%) V. Смешанная проба соединений, полученных методами а, б, в, плавится без депрессии.

2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-3'-аминопропилгексагидро-1,3-тиазин (VI). К охлажденному до -10° раствору 2 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 150 мл абс. эфира в течение 2 час. присыпано 4 г (0,02 моля) IV, затем при интенсивном перемешивании медленно прикапано 2 мл воды, 5 мл 15% раствора едкого натра и снова 8 мл воды. Фильтрованием осадка и перегонкой получено 3 г (73,1%) VI. Т. кип. 55°/60 мм, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: С 43,46; Н 7,37; N 12,68; S 30,14. $C_8H_{16}N_2O_2S_2$. Вычислено %: С 43,60; Н 7,32; N 12,71; S 29,11. Оксалат, т. пл. 77—78°. Лидрохлорид, т. пл. 54—55°.

Амид 2-тио-6,6-диметил-4-оксигексагидро-1,3-тиазин-4-2'-пропиононовой кислоты (VII). Смесь 2,3 г (0,01 моля) тиазина IV, 0,4 г (0,01 моля) едкого натра, 10 мл воды и 50 мл этилового спирта нагревалась 5 час. Спирт отгонялся, остаток экстрагировался эфиром и высушивался над серноокислым натрием. После выпаривания эфира выпало 2,2 г (92,0%) игольчатых кристаллов; т. пл. 95—96°. Найдено %: С 43,84; Н 6,39; N 10,97; S 26,00. $C_9H_{16}N_2O_2S_2$. Вычислено %: С 43,53; Н 6,49; N 11,28; S 25,82.

Диметиламиноэтиловый эфир (2-тио-6,6-диметил-4-оксигексагидро-1,3-тиазин-4)-2'-пропиононовой кислоты (VIII). Смесь 2,5 г (0,01 моля) (2-тио-6,6-диметил-4-оксигексагидро-1,3-тиазин-4)-2'-пропиононовой кислоты, 1,3 г (0,1 моля) диметил-2-хлорэтиламина, 1,5 г поташа и 100 мл абс. ацетона нагревалась при 55° 8 час. Осадок отфильтровывался, ацетон отгонялся, оставшееся маслообразное вещество очищалось вымораживанием из смеси эфир-петролейный эфир (1:2). Выход 1,2 г (33,3%). Найдено %: С 49,00; Н 7,39; N 8,71; S 19,82. $C_{12}H_{24}N_2O_3S_2$. Вычислено %: С 48,72; Н 7,55; N 8,74; S 20,01. Оксалат, т. пл. 73—75° (вещество гигроскопично, при стоянии темнеет).

ՀԱՊԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXXVI. 2-թիո-6,6-դիմեթիլ-4-օքսի-4-8-իւնէթիլշեքսաշիտիոն-1,3-թիազինի սիւթեք եւ
Մի քանի ֆոնսարկոմեմբ

Տ. Ռ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Յ, Յ-Դիմեթիլ-Յ'-ցիանէթիլլինիլկետոնի և դիթիոկարբամիդինաթթվի փոխազդմամբ ստացված է 2-թիո-6,6-դիմեթիլ-4-օքսի-4-ցիանէթիլշեքսաչիտիոն-1,3-թիազին, Կատարված են վերջինիս մի շարք փոխարկումներ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 2-THIO-6,6-DIMETHYL-4-OXY-4-CIANOETHYLHEXAHYDRO-1,3-THIAZINE

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

β,β -Dimethyl- β' -cianoethylvinylketone adds up to dithiocarbamic acids with the formation of 2-thio-6,6-dimethyl-4-oxy-4-cianoethylhexahydro-1,3-thiazine. Some transformations of 2-thio-6,6-dimethyl-4-oxy-4-cianoethylhexanohydro-1,3-thiazine, have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 25, 975 (1972).
2. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж. 27, 319 (1974).
3. И. Н. Назаров, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, 299 (1949).