СИНТЕЗ 2-ОКСО-4-ХЛОР-1,2,3-ОКСАТИАЗОЛА- Δ^3 ,
 ЕГО 5,5-ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНОГО И НЕКОТОРЫЕ ИХ
 ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 22 III 1974

Взаимодействием тионилхлорида с гликонитрилом и ацетонциангидрином синтезируются производные 1,2,3-оксатиазола- Δ^3 . Изучены некоторые превращения полученных соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Как было показано нами ранее [1], циангидрин ацетона с фосгеном образует не цианизопропиловый эфир хлоругольной кислоты, а продукт его внутримолекулярной циклизации—2-оксо-4-хлор-5,5-диметил-3-оксазолин. Реакции гетероциклизации можно было ожидать и при замене фосгена хлористым тионилом. Согласно [2, 3], под действием хлористого тионила циангидрин ацетона превращается или в соответствующий хлорнитрил, или метакрилонитрил.

Нам удалось показать, что при взаимодействии хлористого тионила с гликонитрилом в абсолютных растворителях (эфир, ацетон, CHCl_3 , CCl_4 , петролейный эфир, бензол) при низкой температуре образуется кристаллический продукт, соответствующий, по данным элементного анализа и ИК спектроскопии, соединению I.

Циангидрин же ацетона в несколько видоизмененных условиях превращается в жидкое, разлагающееся при вакуум-перегонке соединение II, имеющее аналогичный с соединением I ИК спектр. По данным ГЖХ, в продуктах реакции хлористого тионила с ацетонциангидрином наряду с соединением II (51,2%) содержится изомерный ему цианизопропилхлорсульфинат.

Соединения I, II обладают выраженной склонностью к реакциям гидролитического расщепления. При этом I превращается в сернистый газ, хлористый аммоний и гликолевую кислоту, а II — в 2,4-диоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III) и амид α -оксиизомажляной кислоты:

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности; ГЖХ—на приборе «ХЛ-4», колонка 1,8 м × 6 мм, насадка—10% твин-80, 10% силикон на целите-545, температура колонки 100°, газ-носитель—азот 25 мл/мин, скорость ленты 100 мм/мин.

2-Оксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазол- Δ^3 (I). Смесь 4,18 г (0,035 моля) тионилхлорида, 2 мл абс. эфира и 2 г (0,035 моля) гликонитрила при —13—14° перемешивалась 1,5—2 часа. Выпавший осадок отфильтровывался и обрабатывался 10 мл абс. эфира. Выход 3,4 г (69,5%), т. пл. 76—78°. Найдено %: Cl 24,98; N 10,11; S 23,29. $C_2H_2O_2ClNS$. Вычислено %: Cl 25,5; N 10,04; S 22,93. ν_{C-N} 1623, $\nu_{S=O}$ 1083 cm^{-1} .

2-Оксо-4-хлор-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазол- Δ^3 (II). К 6 г (0,05 моля) тионилхлорида при перемешивании и охлаждении льдом прикапывалось 4,3 г (0,05 моля) ацетонциангидрина. Смесь перемешивалась при 40—50° 5 час. При той же температуре удалялся под слабым вакуумом не вошедший в реакцию хлористый тионил.

7,8 г полученного продукта и 2 мл элюента (ацетонгексан, 2:3) вводились в стеклянную колонку (H 240 мм, d 10 мм, наполнитель—окись алюминия II степени активности). Из полученных фракций элюент удалялся под слабым вакуумом. Получено: 4 г (51,2%) II; d_4^{20} 1,4820; n_D^{20} 1,4291. Найдено %: Cl 21,64; S 20,01. $C_4H_6ClNO_2S$. Вычислено %: Cl 21,2; S 19,1; ν_{C-N} 1622 cm^{-1} и 1,78 г (22,8%) цианизопропилхлорсульфината, d_4^{20} 1,2602, n_D^{20} 1,4160. Найдено %: Cl 21,02, N 8,41; S 18,97. $C_4H_6ClNO_2S$. Вычислено %: Cl 21,2; N 8,37; S 19,1; ν_{C-N} 2242 cm^{-1} .

Гидролиз 2-оксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазола- Δ^3 (I). К 8 мл воды при перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлено 2,79 г (0,02 моля) I. После получасового охлаждения смесь перемешивалась при комнатной температуре 1 час и на следующий день экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт сушился над прокаленным сернокислым натрием, эфир удалялся. Выход гликолевой кислоты 1 г (65,6%), т. пл. 79—80° [4]. Найдено %: C 31,02; H 4,89. $C_2H_4O_3$. Вычислено %: C 31,60; H 5,26. Выпариванием водного слоя получено 0,7 г хлористого аммония. Выделение сернистого газа установлено обесцвечиванием раствора йода.

Аналогично из 3 г (0,018 моля) II получено 0,62 г (67,4%) амида α -оксиизомасляной кислоты, т. пл. 89—90° [5]. Найдено %: C 46,70; N 13,47. $C_4H_9O_2N$. Вычислено %: C 46,6; N 13,61. $R_f=0,80$ (ацетон—гексан, 1:4).

2,4-Диоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III). 1,2 г (0,007 моля) II на воздухе оставлено при комнатной температуре около 24 час., затем обработано эфиром и отфильтровано. Выход 0,4 г (37,4%) III, т. пл. 159—160°. Найдено %: S 20,98; N 9,87. $C_4H_7O_3NS$. Вычислено %: S 21,47;

N 9,39. $\nu_{S=O}$ 1280, $\nu_{C=O}$ 1700, ν_{NH} 3220 cm^{-1} . $R_f = 0,36$ (ацетон—гексан, 1:4).

Аддукт I с уротропином (IV). К 2,4 г (0,017 моля) I в 30 мл абс. хлороформа добавлено 2,45 г (0,017 моля) уротропина. После получасового охлаждения ледяной водой смесь оставлена на 10 дней при комнатной температуре и отфильтрована. Фильтр обработан 10 мл абс. хлороформа. Получено 4,9 г (88,7%) IV, т. пл. 157—158° (с разл.). Найдено %: Cl 12,84; N 24,60; S 11,52. $C_8H_{14}O_2ClN_5S$. Вычислено %: Cl 12,34; N 24,35; S 11,13. $R_f = 0,6$ (ацетон—гексан, 1:4).

Взаимодействие I, II с тиомочевинной. Хлористый 2-оксо-1,2,3-окса-тиазолил- Δ^3 -4-тиуроний (V). Смесь 1,06 г (0,014 моля) тиомочевинны, 20 мл абс. ацетона и 2 г (0,014 моля) I перемешивалась при комнатной температуре 4 часа, затем была отфильтрована, фильтр промыт 15 мл абс. ацетона. Получено 2,8 г (87,5%) V, т. пл. 51—52°. Найдено %: Cl 16,31; N 20,01; S 30,17. $C_5H_6ClO_2S_2N_3$. Вычислено %: Cl 16,45; N 19,54; S 29,75. $R_f = 0,4$ (ацетон-вода, 47:3).

Аналогично из 2,35 г (0,014 моля) II при 45—50° получено 2,94 г (86,1%) хлористого 2-оксо-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазол- Δ^3 -4-тиурония (VI), т. пл. 148—150°. Найдено %: Cl 14,97; N 17,31; S 27,05. $C_5H_{10}O_2ClS_2N_3$. Вычислено %: Cl 14,52; N 17,25; S 26,3. $R_f = 0,60$.

2-Оксо-4-(фениламино)-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазол- Δ^3 (VII). К 2 г (0,012 моля) II в 10 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении льдом добавлено 2,22 г (0,024 моля) анилина в 5 мл абс. эфира. После 1,5—2 час. перемешивания при комнатной температуре смесь оставлена на ночь. Продукт реакции отфильтрован и обработан водой (табл.). $\nu_{C=N}$ 1620, $\nu_{S=O}$ 1130, ν_{NH} 3220 и 3290, $\nu_{C,H}$ 1500, 1560, 3065, 700, 770 cm^{-1} .

2-Оксо-4-(парахлорфениламино)-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазол- Δ^3 (VIII). Аналогично из 3 г (0,024 моля) парахлоранилина и 2 г (0,012 моля) II получен VIII. $\nu_{C=N}$ 1620; $\nu_{S=O}$ 1130, ν_{NH} 3220 и 3290; $\nu_{C,H}$ 1500, 1560, 3065, 700, 770 cm^{-1} .

Гидрохлорид 2-оксо-4-(диметиламино)-1,2,3-окса-тиазол- Δ^3 (IX). К 3,1 г (0,022 моля) I в 5 мл абс. эфира при охлаждении льдом прибавлено 2,1 г (0,044 моля) диметиламина в 10 мл абс. эфира. После 2-часового перемешивания смесь оставлена на ночь, затем отфильтрована, к фильтрату добавлен эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мути. Остаток отфильтрован (табл.).

Аналогично получены X—XIII (табл.).

Гидрохлорид 2-оксо-4-(парахлорфениламино)-1,2,3-окса-тиазола- Δ^3 (XIV). Аналогично из 1,4 г (0,01 моля) I и (0,02 моля) парахлоранила получен XIV. $\nu_{C=N}$ 1622, $\nu_{S=O}$ 1093, ν_{NH} 3379, 3433, $\nu_{C,H}$ 1600, 84 730 cm^{-1} .

Гидрохлориды XV—XVIII получены аналогично (табл.).

Гидролиз 2-оксо-4-(фениламино)-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазола- Δ^3 (VII). К 0,45 г (0,002 моля) VII в 4 мл воды при перемешивании прика-

пано 0,125 г (0,002 моля) едкого кали в 1,5 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане 3,5 часа, затем была отфильтрована. Выпариванием фильтра получено 0,28 г (78,5%) фениламидина α -оксиизомазляной кислоты, т. пл. 108—109°. Найдено %: N 15,98; C 67,13. $C_{10}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 15,85; C 67,75. ν_{C-N} 1633, ν_{C-H} 1552; ν_{NH} 3217 и 3244 cm^{-1} . $R_f = 0,9$ (ацетон—гексан, 2:3).

Таблица

Оксаминооксатиазолы VII, VIII и их гидрохлориды IX—XVIII

Соединения	R	R ₁	R ₂	Выход, %	R _f	Т. пл., °C	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							Cl	N	S	Cl	N	S
VII	CH ₃	H	C ₆ H ₅	85,2	0,3	149—150	—	12,30	14,45	—	12,50	14,28
VIII	CH ₃	H	<i>n</i> -C ₁₀ H ₇	73,4	0,4	161—162	13,06	10,54	12,61	13,71	10,81	12,35
IX	H	CH ₃	CH ₃	75,5	0,6	63—64	19,50	15,70	16,89	19,25	15,18	17,35
X	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	81,4	0,8	173—174*	17,03	—	15,74	16,65	13,15	15,05
XI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82,3	—	84	—	13,06	15,52	—	13,17	15,05
XII	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	91,0	—	87	—	12,17	13,91	—	11,66	13,3
XIII	H	H	C ₆ H ₅	83,5	—	168—170*	15,71	12,60	—	15,26	12,05	13,75
XIV	H	H	<i>n</i> -C ₁₀ H ₇	82,1	0,6	181—182	26,14	10,80	12,46	26,62	10,50	12,01
XV	H	H	<i>m</i> -C ₁₀ H ₇	70,1	0,7	159—160	26,45	10,17	12,56	26,62	10,50	12,01
XVI	H	H	<i>o</i> -C ₁₀ H ₇	74,4	0,7	195*	26,7	10,64	12,35	26,62	10,50	12,01
XVII	CH ₃	H	<i>m</i> -C ₁₀ H ₇	72,5	—	168—170	—	8,89	11,50	24,10	9,49	10,85
XVIII	CH ₃	H	<i>o</i> -C ₁₀ H ₇	71,7	—	175—176	24,37	9,12	10,51	24,10	9,49	10,85

* С разложением; R_f в системе ацетон—гексан. 1:4.

Анилид α -оксиизомазляной кислоты. 0,5 г (0,0027 моля) фениламидина α -оксиизомазляной кислоты, 0,5 мл конц. соляной кислоты и 6,5 мл воды перемешивались 2 часа. После выпаривания воды при комнатной температуре остаток обработан эфиром. Выход 0,49 г (89,20%), т. пл. 130—131° [6]. Найдено %: N 8,13; C 66,87. $C_{10}H_{13}O_2N$. Вычислено %: N 7,87; C 67,40.

2-ՕՔՍՈ-4-ՔԼՈՐ-1,2,3-ՕՔՍԱՔԻՆԱԶՈԼ- Δ^3 -Ը, ԵՐԱ 5,5,-ԴԻՄԵԹԻԼ-ԱՍԱՆՑՑԱԼԸ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԱԹՅԱՆ Ե Ռ. Մ. ՄԻՐՁՈՑԱՆ

Ուսումնասիրվել է թիոնիլքլորիդի ռեակցիան գլիկոլոնիտրիլի և արցտոն-ցիանհիդրիդի հետ, որը բերել է 2-օքսո-4-քլոր-1,2,3-օքսաթիազոլ- Δ^3 -ածանցյալների առաջացման:

Կատարվել են վերջիններիս մի շարք փոխարկումներ:

THE SYNTHESIS OF 2-OXO-4-CHLORO-1,2,3-OXATHIAZOLE- Δ^3
AND ITS 5,5-DIMETHYL DERIVATIVE AND THEIR CONVERSIONS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reactions of thionyl chloride with glycolonitrile and acetone-cyanhydrine and the conversions of the reaction products 2-oxo-4-chloro-1,2,3-oxathiazole- Δ^3 and its 5,5-dimethyl derivative have been studied. The products 2,4-dioxo-1,2,3-oxathiazolidine, thuronlume and urothropine salts, alkyl-, aryl aminoproducts and their hydrochlorides have been isolated and characterized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 23, 49 (1970).
2. J. Hechenbleikner, (to American Cyanamid Co.), Пат. США, 2,331,681; [С. А., 38, 1532 (1944)].
3. С. Т. Kautter, A. R. Gräfe, (Röhm & Haas Co.), Пат. США, 2,210,320; [С. А., 35, 139 (1941)].
4. Словарь орг. соединений, М., т. II, 1949, стр. 126.
5. G. Clamidan, P. Silber, Ber., 38, 1672 (1905).
6. A. Tigerstedt, Ber., 25, 2927 (1892).