

СИНТЕЗ 2,2-ДИОКСО-4-ХЛОР-1,2,3-ОКСАТИАЗОЛА- $\Delta^3$ , ЕГО  
 5,5-ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНОГО И НЕКОТОРЫЕ  
 ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 4 VII 1974

Синтезированы производные 1,2,3-оксатиазола- $\Delta^3$  и изучены некоторые их превращения.

Табл. 1, библиографические ссылки 1.

Недавно нами было установлено, что хлористый тионил с циангидринами альдегидов и кетонов образует производные 1,2,3-оксатиазола- $\Delta^3$  [1]. В продолжение этих исследований интересно было изучить поведение циангидринов альдегидов и кетонов по отношению к хлористому сульфурилу. Оказалось, что и сульфурилхлорид с циангидринами образует не соединения с открытой цепью—диалкилхлорсульфонаты, а продукты их внутримолекулярной циклизации—2,2-диоксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазол- $\Delta^3$  (I) и его 5,5-диметилпроизводное (II).

Под действием воды соединения I, II образуют смеси в различной степени гидролизованных продуктов. Тем не менее в сравнительно мягких условиях удалось из соединения II получить существующий, по-видимому, в двух таутомерных формах первичный продукт гидролиза III.

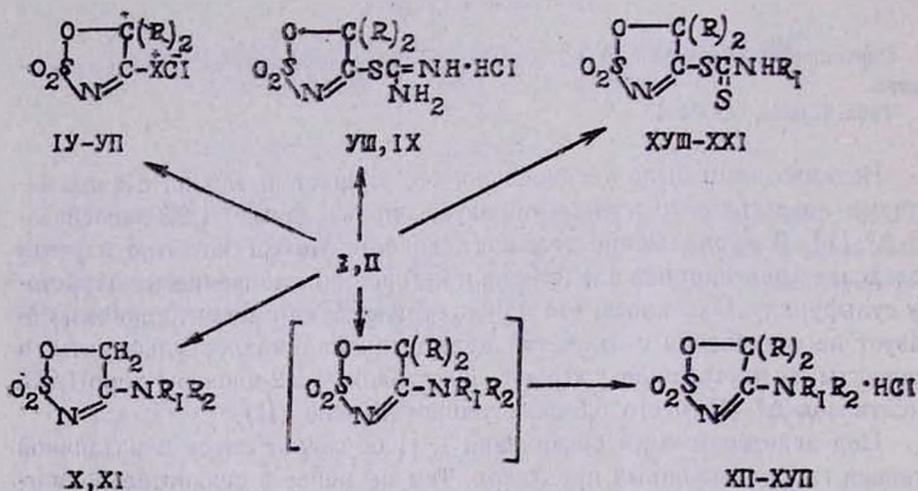
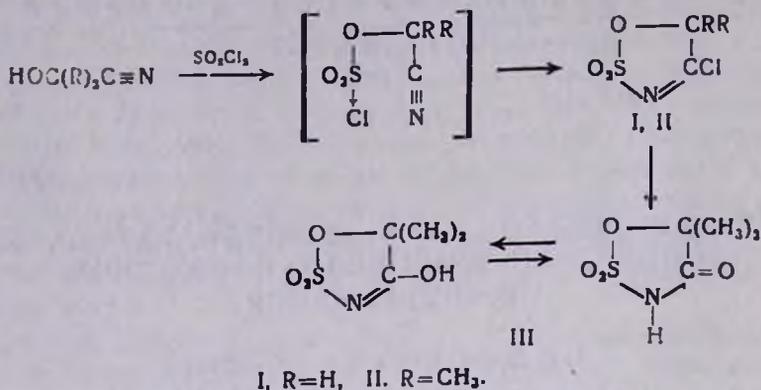
Соединения I, II чувствительны к влаге. Поэтому они были переведены в сравнительно устойчивые соли с уротропином IV, V, триалкиламинами VI, VII и тиомочевинной VIII, IX.

Аналогично ранее полученным оксатиазолам I, II под действием алифатических и ароматических аминов превращаются в 4-диалкил(арил)аминопроизводные X—XVII.

I, II легко конденсируются также с метил(арил)дитиокарбаматами натрия в ацетоне, образуя ожидаемые тиокарбамоилтиопроизводные XVIII—XXI.

На примере соединения XXI ( $R=CH_3$ ,  $R_1=C_6H_5$ ) была показана принципиальная возможность синтеза указанных дитиокарбаматов взаимодействием VI с фенилдитиокарбаматом натрия.

Соединения V, VI с аминами реагируют только в присутствии щелочей



IV, V. R=H; CH<sub>3</sub>. X=(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. VI, VII. R=CH<sub>3</sub>; X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

VIII, IX. R=H; CH<sub>3</sub>. X, XI. R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. XII. R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

XIII. R=H, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. XIV. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

XV-XVII. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

XVIII, XIX. R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. XX, XXI. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### Экспериментальная часть

**2,2-Диоксо-4-хлор-1,2,3-оксадиазол-Δ<sup>3</sup> (I).** Смесь 4,8 г (0,035 моля) сульфурилхлорида, 4 мл, абс. эфира и 2 г (0,035 моля) гликонитрила перемешивают 3 часа при -10—5°. Выпавший осадок отфильтровывают и обрабатывают абс. эфиром. Выход 3,7 г (67,6%), т. пл. 52° (с разл.). Найдено %: Cl 22,35; N 9,34; S 20,87. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClNO<sub>3</sub>S. Вычислено %: Cl 22,83; N 9,10; S 20,61. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: ν<sub>C=N</sub> 1615—1640, 1122, 1157.

**2,2-Диоксо-4-хлор-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазол- $\Delta^3$  (II).** Смесь 5,4 г (0,04 моля) сульфурилхлорида и 3,4 г (0,04 моля) свежеперегнанного ацетонциангидрина оставляют на 2 дня при комнатной температуре, затем под вакуумом удаляют не вошедшие в реакцию сульфурилхлорид и ацетонциангидрин. Остаток обрабатывают 10 мл абс. эфира, отфильтровывают, из фильтрата удаляют растворитель. Получают 6,2 г (84,5%) II. Найдено %: Cl 18,9; N 8,0; S 17,61.  $C_4H_6ClNO_3S$ . Вычислено %: Cl 19,35; N 7,65; S 17,45.  $R_f=0,6$ . ТСХ на  $Al_2O_3$  (актив II) в системе ацетон—гексан, 2:3. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C-N}$  1615—1633.

**2,2,4-Триоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III).** Смесь 2,2 г (0,012 моля) II и 8 мл воды перемешивают 2 часа при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, обрабатывают эфиром и получают 0,8 г (43,0%) III, т. пл. 85°. Найдено %: N 8,73; S 19,76.  $C_4H_7NO_4S$ . Вычислено %: N 8,5; S 19,4. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{CO}$  1685—1705,  $\nu_{NH}$  3191,  $\nu_{SO_2}$  1150,  $\nu_{OH}$  3240.

**Продукт присоединения I, II к уротропину (IV, V).** К 1,6 г (0,01 моля) I в 8 мл хлороформа добавляют 1,4 г (0,01 моля) уротропина в 10 мл хлороформа. На следующий день смесь отфильтровывают, фильтр обрабатывают хлороформом. Выход IV 2,8 г (93,5%), т. пл. 180° (с разл.). Найдено %: Cl 11,36; N 23,32; S 9,87.  $C_8H_{14}ClN_5O_3S$ . Вычислено %: Cl 11,7; N 23,02; S 10,05. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C-N}$  1611—1630,  $\nu_{SO_2}$  1118—1150.

Аналогично из 6,3 г (0,034 моля) II и 4,8 г (0,34 моля) уротропина в 36 мл хлороформа получен V. Выход 9,2 г (83,0%), т. пл. 152° (с разл.). Найдено %: Cl 9,76; N 20,87; S 10,01.  $C_{10}H_{18}ClN_5O_3S$ . Вычислено %: Cl 10,07; N 21,1; S 9,66.  $R_f=0,7$ . ТСХ на  $Al_2O_3$  (актив II) в системе ацетон—гексан, 1:4. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C-N}$  1615—1630,  $\nu_{SO_2}$  1122, 1157.

**Хлористый триметил-2,2-диоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолил- $\Delta^3$ -4-аммоний (VI).** К 3,7 г (0,02 моля) II в 10 мл ацетона при охлаждении льдом постепенно прибавляют 1,4 г триметиламина в 15 мл ацетона. На следующий день смесь отфильтровывают, фильтр обрабатывают ацетоном. Выход 3,1 г (64,0%) (табл.).  $R_f=0,6$ . ТСХ на  $Al_2O_3$  (актив II) в системе бензол—гексан, 1:9.

Аналогично получен VII.  $R_f=0,25$ . ТСХ на  $Al_2O_3$  (актив II) в системе ацетон—гексан, 2:3 (атбл.).

**Хлористый-S-[2,2-диоксо-1,2,3-оксатиазолил- $\Delta^3$ -4]-тиуроний (VIII).** К 0,8 г (0,01 моля) тиомочевины в 16 мл ацетона при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляют 1,6 г (0,01 моля) I в 4 мл ацетона. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час, затем отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл абс. ацетона. Выход 1,9 г (81,5%), т. пл. 36—38°. Найдено %: Cl 15,03; N 18,52; S 27,4.  $C_3H_6ClN_3O_3S_2$ . Вычислено %: Cl 15,32; N 18,15; S 27,63.

Аналогично из 1,5 г (0,008 моля) II и 0,6 г (0,008 моля) тиомочевины в 14 мл ацетона получен IX. Выход 1,8 г (91%), т. пл. 40—42°. Найде-

Таблица

## Диоксооксатназолы VI, VII и X—XXI

Соединение	R	X	Выход, %	$R_f$	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
						най д е н о			в ы ч и с л е н о		
						Cl	N	S	Cl	N	S
VI	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	64,0	0,60	110	14,96	12,00	13,46	14,60	11,60	13,20
VII	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl	61,0	0,25	165*	12,10	9,63	10,76	12,40	9,80	11,20
X	H	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72,8	0,8	102	—	13,67	14,89	—	13,21	15,10
XI	H	NH(O—CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	70,0	0,70	116	14,20	11,44	12,45	14,40	11,30	12,90
XII	H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·HCl	74,7	—	78—80	15,30	—	14,36	15,60	12,30	14,05
XIII	H	NH(O—CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )·HCl	76,1	—	179—180	25,61	10,03	11,46	25,20	9,90	11,30
XIV	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·HCl	60,1	0,50	105	13,90	10,57	12,83	13,85	10,90	12,47
XV	CH <sub>3</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )·HCl	64,7	0,85	168	12,63	10,51	—	12,80	10,10	11,50
XVI	CH <sub>3</sub>	NH(O—CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )·HCl	62,0	0,90	200*	22,47	—	10,89	22,90	9,10	10,28
XVII	CH <sub>3</sub>	NH(m—CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )·HCl	63,1	0,76	162	23,41	9,47	10,20	22,90	9,10	10,28
XVIII	H	S—CSNHCH <sub>3</sub>	69,0	0,67	90—91	—	12,12	42,74	—	12,40	42,40
XIX	H	S—CSNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66,0	0,85	114—115	—	10,01	33,80	—	9,70	33,30
XX	CH <sub>3</sub>	S—CSNHCH <sub>3</sub>	65,2	—	30—31	—	11,32	37,35	—	11,00	37,80
XXI	CH <sub>3</sub>	S—CSNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60,2	0,74	134—135	—	9,20	30,74	—	8,86	30,38

\* Плавится с разложением.

$R_f$  — ТСХ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (актив. II). Система: ацетон—гексан, 3:7 (XI, XIV); вода—гексан, 1:9 (XV); ацетон—бензол—гексан, 5:3:2 (XVI—XVII); ацетон—гексан, 1:4 (XVIII—XX).

но %: Cl 13,43; N 16,32; S 24,84.  $C_5H_{10}ClN_3O_3S_2$ . Вычислено %: Cl 13,68; N 16,20; S 24,62.

**2,2-Диоксо-4-фениламино-1,2,3-оксатиазол- $\Delta^6$  (X).** К 2,5 г (0,16 моля) I в 10 мл ацетона при охлаждении льдом и перемешивании прибавляют 3 г (0,032 моля) анилина в 5 мл ацетона. Смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре. Продукт реакции отфильтровывают и обрабатывают водой. Выход 3 г (72,8%) (табл.).  $R_f = 0,8$ . ТСХ на  $Al_2O_3$  (актив II) в системе ацетон-гексан, 1:4. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C-N}$  1605—1630,  $\nu_{SO_2}$  1122—1157,  $\nu_{C-H}$  764, 1518, 1576.

Аналогично получен XI (табл.).

**Гидрохлорид 2,2-диоксо-4-фениламино-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазол- $\Delta^3$  (XV).** а) К 1,1 г (0,006 моля) II в 10 мл ацетона при охлаждении льдом и перемешивании прикапывают 1,2 г (0,012 моля) анилина в 5 мл ацетона. Смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре и отфильтровывают. К фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мутн. Выпавшие кристаллы отфильтровывают.

Гидрохлориды XII—XVII получены аналогично (табл.). б) К смеси 2,4 г (0,01 моля) VI и 6 мл воды при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляют 0,9 г (0,01 моля) анилина и 0,4 г (0,01 моля) натрия в 2 мл воды. Затем перемешивают 2 часа при комнатной температуре и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над прокаленным сернокислым натрием и отфильтровывают. К фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают XV.

Аналогично из V с выходом 64% получен XV. Смешанная проба с предыдущим образцом не дает депрессии температуры плавления.

**2,2-Диоксо-4-фенилтиокарбамоилтио-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазол- $\Delta^3$  (XXI).** а) К 0,9 г (0,005 моля) II в 6 мл ацетона при охлаждении прибавляют 1,2 г (0,005 моля) фенилдитиокарбамата натрия в 12 мл ацетона. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем отфильтровывают. Фильтрат обрабатывают водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход 0,9 г (60,2%).

Аналогично получены XVIII—XX (табл.). б) К 2,4 г (0,01 моля) VI в 8 мл ацетона при комнатной температуре и перемешивании прикапывают раствор 2,5 г (0,01 моля) фенилдитиокарбамата натрия в 10 мл ацетона. Смесь кипятят 2 часа, добавляют воду, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 1,7 г (54%), т. пл. 133°. Найдено %: N 8,43; S 30,0.  $C_{11}H_{12}N_2O_3S_3$ . Вычислено %: N 8,86; S 30,38.

2,2-դիօքսո-4-ֆլոբ-1,2,3-օքսատիազոլ- $\Delta^3$ -ը, նրա 5,5-  
դիմետիլ-1,2,3-օքսատիազոլի հետ, որը բերել է 2,2-դիօքսո-4-ֆլոբ-1,2,3-օքսատիազոլ

Վ. Վ. ԴՈՎԱՔՅԱՆ և Ռ. Ս. ՄԻՐՁՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է սուլֆուրիլքլորիդի ռեակցիան գլիկոլոնիտրիլի և աջ-  
տոնցիանհիդրինի հետ, որը բերել է 2,2-դիօքսո-4-ֆլոբ-1,2,3-օքսատիազոլ

- $\Delta^3$ -ի ածանցյալների առաջացման, Կատարվել են վերջիններիս մի շարք փոխարկումներ:

## THE SYNTHESIS OF 2,2-DIOXO-4-CHLORO-1,2,3-OXATHIAZOLE- $\Delta^3$ AND ITS 5,5-DIMETHYL-DERIVATIVE AND THEIR CONVERSIONS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reactions of sulphuril chloride with glycolonitrile and acetone cyanhydrine and the conversions of the reaction products 2,2-dioxo-4-chloro-1,2,3-oxathiazole- $\Delta^3$  and its 5,5-dimethyl-derivative have been studied. The resulting products 2,2,4-threeoxo-5,5-dimethyl-1,2,3-oxathiazolidine, urothropine and thiuronium salts, 2,2-dioxo-4-methyl(fenyl)thiocarbamothio-1,2,3-oxathiazoles- $\Delta^3$ , alkyl-, arylaminoproducts and their hydrochlorides have been isolated and characterized.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 233 (1975).