

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИОНИЛАНИЛИНОВ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 4 II 1976

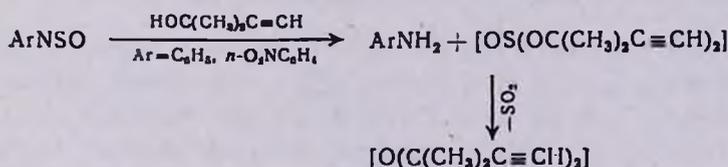
Показано, что при взаимодействии тиониланилинов с ацетиленовыми спиртами образуются ариламины и сернистый газ, а в присутствии каталитических количеств пиридина—производные 1,2,3-оксазиазолидина.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

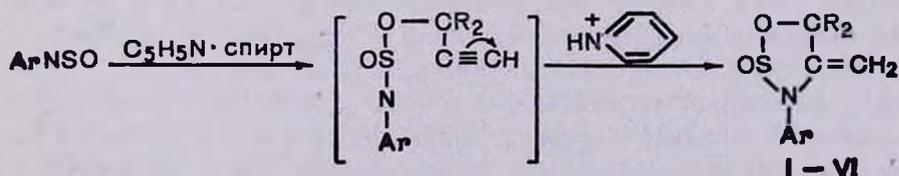
Как было показано нами ранее [1], тиониланилины с циангидридами и α -аминоизобутиронитрилом дают гетерилимны.

Из литературы известно, что при конденсации тиониланилинов со спиртами и фенолами образуются сульфоксиды и амины [2].

В настоящей работе установлено, что при действии тиониланилинов на диметилэтинилкарбинол в эфире или ацетоне при комнатной температуре, а также при 80—85° в сухом бензоле образуются ариламины и сернистый газ, получающийся, по-видимому, из промежуточных нестойких диалкинилсульфоксидов.



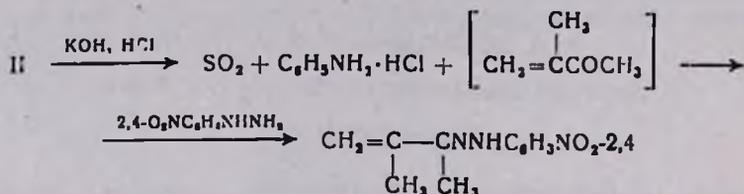
При проведении реакции в присутствии каталитических количеств пиридина в ацетоне при 0—80° были получены 1,2,3-оксазиазолидины (I—VI). Пиридин, по-видимому, играет роль передатчика протона, согласно схеме



R=H, CH₃; Ar=C₆H₅, *p*-ClC₆H₄, *p*-O₂NC₆H₄.

Наличие пяти-, а не шестичленных циклов в полученных продуктах установлено данными ИК и ЯМР спектров и подтверждено гидролитическим расщеплением. Кроме того, II был подвергнут кислотному гидролизу, приведшему к сернистому газу, гидрохлориду анилина и 3-метил-3-оксибутанону-2, идентифицированному сравнением с известным образцом [3].

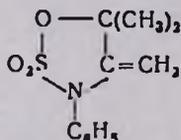
При щелочном гидролизе II наряду с анилином был выделен продукт дегидратации 3-метил-3-оксибутанона—2-метилизопропенилкетон.



Указанный непредельный кетон был выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 124—125°, что не соответствует данным литературы [4], где указывается т. пл. 184—186°.

Строение полученного нами динитрофенилгидразона было подтверждено ИК спектром, в котором имеются полосы поглощения при 1622 (C=C сопряж.), 1600 (аромат. кольцо) и 3320 см^{-1} (NH). Расхождение с литературными данными, по-видимому, обусловлено тем, что авторы [4] имели под рукой продукт циклизации указанного гидразона—1-(2,4-динитрофенил)-3,4-диметилдиазол- Δ^2 , образование которого вполне вероятно, если учесть склонность гидразонов непредельных кетонов к гетероциклизации [4].

Окислением II перекисью водорода получен 2,2-диоксо-3-фенил-4-метилен-5,5-диметил-1,2,3-оксадиазолидин.



Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, ИК спектры сняты на приборе UR-20, брикет с KBr в виде суспензии в вазелиновом масле, ЯМР спектр—на приборе «Varian-60» в растворе дейтерированной воды, внутренний эталон—тетраметилсилан (ТМС).

2-Оксо-3-фенил-4-метилен-5,5-диметил-1,2,3-оксадиазолидин (II). К 1,39 г (0,01 моля) тиониланилина в 6 мл ацетона при охлаждении прибавляют 1—2 капли пиридина, прикапывают 0,84 г (0,01 моля) диметилэтинилкарбинола и при 50° перемешивают 1 час. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл ацетона и получают 1,3 г

(58,2%) II, т. пл. 75°. Найдено %: N 6,54; S 14,18. $C_{11}H_{13}NO_2S$. Вычислено %: N 6,28; S 14,46. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $C=CH_2$ 1630, 1635 cm^{-1} ; ЯМР спектр, м. д: для водородов ароматического ядра 7,5; CH_2 2,2 (синглет); CH_3 1,5. Соотношение интегралов интенсивностей групп CH_3 и CH_2 , 3:1.

2-Оксо-3-п-нитрофенил-4-метилен-1,2,3-оксатиазолидин (V). К смеси 1,84 г (0,01 моля) п-нитрототиониланилина и 8 мл ацетона при 0° прибавляют 1—2 капли пиридина и прикапывают 0,56 г (0,01 моля) пропаргилового спирта. Смесь перемешивают 1,5 часа при охлаждении, затем 30 мин. при комнатной температуре. Удаляют ацетон, остаток обрабатывают 6 мл воды, фильтруют, промывают бензолом и получают 1,5 г (62,5%) V, т. пл. 100—101°. Найдено %: N 11,43; S 13,71. $C_9H_8N_2O_4S$. Вычислено %: N 11,66; S 13,35. Аналогично получены III—VI (табл.).

Таблица

Метиленоксатиазолидины

Соединение	Ar	R	Выход, %	R_f	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	C_6H_5	H	51,4	0,80	66—67	7,23	16,12	7,18	16,41
II	.	CH_3	58,2	0,77	75	6,54	14,18	6,28	14,46
III	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	54,5	0,70	70—71	6,30	14,25	6,10	13,90
IV	.	CH_3	50,0	0,43	64—65	5,62	12,08	5,40	12,40
V	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	H	62,5	0,50	100—101	11,43	13,71	11,66	13,35
VI	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	CH_3	59,8	0,63	116—117	10,24	12,24	10,45	11,96

* R_f в системе ацетон—гексан, 1:4.

Гидрохлорид анилина. а) К 1,32 г (0,006 моля) II в 4 мл воды при охлаждении прибавляют 1,02 г едкого кали в 8 мл воды, перемешивают при температуре кипения водяной бани 1,5 часа, отфильтровывают, фильтрат подкисляют 3 мл соляной кислоты (1 мл конц. HCl+1 мл H₂O) при охлаждении и разделяют на части «а» и «б». Часть «б» экстрагируют 20 мл эфира, высушивают над прокаленным серноокислым натрием и добавляют эфирный раствор хлористого водорода. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и получают 0,6 г (78,3%) гидрохлорида анилина с т. пл. 193—194°. Обесцвечиванием раствора йода устанавливают выделение сернистого газа.

б) К 2,23 г (0,01 моля) II в 3 мл воды при охлаждении прибавляют смесь 3 мл конц. HCl и 4 мл воды, перемешивают, при температуре кипения водяной бани 1,5 часа, отфильтровывают, фильтрат разделяют на части «б» и «а». Из части «б» удаляют воду на водяной бане, остаток обрабатывают 20 мл ацетона и отфильтровывают 1,2 г (85,6%) гидрохлорида анилина.

2,4-Динитрофенилгидразон-3-метил-3-оксипутанона. К части «а», полученной при кислотном гидролизе II, при охлаждении прибавляют раствор 2,4-динитрофенилгидразона. На следующий день отфильтровывают, фильтр промывают 10 мл спирта и получают 0,8 г (52,7%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-метил-3-оксипутанона, т. пл. 137—138° (петр. эфир), по данным [3]—138—139°.

Аналогично из части «а» щелочного гидролиза II получено 0,4 г (42%) 2,4-динитрофенилгидразона метилизопропенилкетона с т. пл. 123—124°, по данным [4], 184—186°. Найдено %: N 21,13. $C_{11}H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: N 21,20. ИК спектр, ν cm^{-1} : C=C сопряж. 1622, аромат. кольцо, 1600, NH 3320.

2,2-Диоксо-3-фенил-4-метилен-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин. К 2,23 г (0,01 моля) II в 10 мл воды при охлаждении ледяной водой прикапывают смесь 1 мл H_2O_2 +2 мл H_2O , перемешивают 2 часа и оставляют на ночь. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют воду, обрабатывают ацетоном и получают 1,6 г (67,6%) 2,2-диоксо-3-фенил-4-метилен-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидина с т. пл. 220° (разлож.). Найдено %: S 13,70. $C_{11}H_{13}NO_3S$. Вычислено %: S 13,38. ИК спектр, ν cm^{-1} : C=CH₂ 1610, SO₂ 1100, аромат. кольцо 1540, 1570.

ԹԻՌՆԻԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Լ Ռ. Ս. ՄԻՐԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է թիրոնիլանիլինների ռեակցիան ացետիլենային սպիրտների հետ, որը բերում է 1,2,3-օքսաթիազոլիդինի ածանցյալների առաջացման: Կատարված են վերջիններիս մի շարք փոխարկումներ:

INTERACTION OF THIONYLANILINES WITH
ACETYLENIC ALCOHOLS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reaction between thionylanilines and acetylenic alcohols has been investigated. As a result of this 1,2,3-oxathiazolidine derivatives have been isolated and characterized. Some transformations of the latter have been carried out too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 29, 771 (1976).
2. C. Corpanelli, Giuseppe Leandri, Ann. Chim. (Rome) 50, 147 (1960); [C. A., 55, 2541 (1961)].
3. J. G. Aston, R. B. Greenburg, J. Am. Chem. Soc., 62, 2590 (1940); [C. A., 34, 78487 (1970)].
4. M. Edward, McMahon J. N. Roper, W. P. Utermohlen, R. H. Hasek, C. Harltsand J. H. Brant, J. Am. Chem. Soc., 70, 291 (1948).