

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.491+547.47.052+547.551.41

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИОНИЛАНИЛИНОВ С ЦИАНГИДРИНАМИ
И α -АМИНОИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

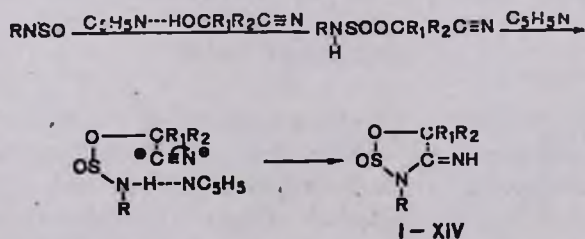
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 4 II 1976

Показано, что в присутствии каталитических количеств пиридина конденсацией тиониланилинов с циангидринами и α -аминоизобутиронитрилом образуются гетерилиминопроизводные оксатиазолидина и тиадиазолидина, соответственно. Изучены некоторые их превращения.

Табл. 5, библиограф. ссылок 7.

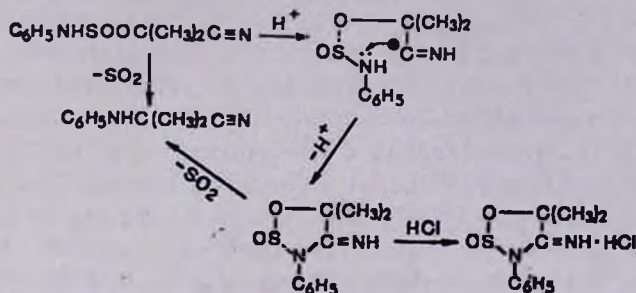
В литературе описано взаимодействие тиониланилина с карбонатом этилена, алканоксидами и эпихлоргидринами [1—4], приводящее к производным 1,2,3-оксатиазолидина. Конденсация же тиониланилинов с циангидринами и α -аминоизобутиронитрилом не изучена. Известно, что конденсация арилтиониланилина с фенолами и спиртами протекает с образованием дизлکیلсульфоксидов и ароматических аминов [5]. Вопреки этому, как показали наши исследования, реакция между тиониланилинами и циангидринами, а также α -аминоизобутиронитрилом в присутствии пиридина в абсолютном эфире и ацетоне при 0—60° приводит к иминооксатиазолидинам (табл. 1) и тиадиазолидинам (табл. 2), вероятно, по схеме



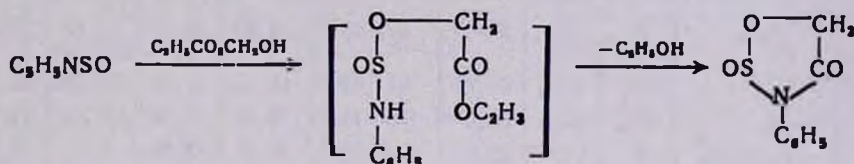
Одним из подтверждений приведенной схемы явилось выделение и гетероциклизация промежуточных цианалкил-N-ариламиносульфинатов из ацетонциангидрина и тиониланилина.

Установлено, что цианизопропил-N-фениламиносульфинат под действием эфирного раствора хлористого водорода также подвергается ге-

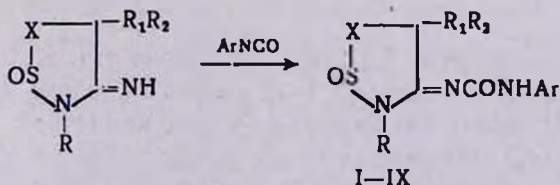
тероциклизации, образуя гидрохлорид имино-1,2,3-оксатиазолидина, который, как и его алициклический изомер, при перегонке разлагается, давая сернистый газ и нитрил N-фенилизомаляной кислоты.



Полученные гетерилимины через гидрохлориды оксатиазолидинов (I—X) (табл. 3) и тиадиазолидинов (XV—XVIII) (табл. 2) были превращены в соответствующие диоксопроизводные (I—X) (табл. 4) и (XIX—XXII) (табл. 2). Один из представителей этого ряда соединений — 2,4-диоксо-3-фенил-1,2,3-оксатиазолидин, получен также встречным синтезом — взаимодействием тиониланилина с этиловым эфиром гликолевой кислоты в присутствии пиридина.



Конденсацией гетерилиминов с арилизоцианатами в ацетоне в присутствии каталитических количеств пиридина или триэтиламина получены 2-оксо-3-*p*-хлорфенил-5-алкил (диалкил)-4-N-[арилкарбамоил]имино-1,2,3-оксатиазолидины I—V и N[арилкарбамоил]имино-1,2,5-тиадиазолидины (VI—IX) (табл. 5)).



$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}=\textit{n}\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\textit{n}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{X}=\text{O}$;
 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\textit{n}\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\textit{n}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{X}=\text{NH}$.

При кислотном гидролизе соединение III (табл. 1) превращается в диоксооксатиазолидин (III) (табл. 4).

В отличие от этого под действием щелочи при 50—55° оксатиазолидины I и X подвергаются более глубокому гидролизу. Нами выделены и охарактеризованы лишь ароматические амины или их гидрохлориды.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, ИК спектры сняты на приборе UR-20 (брикет с КВг в виде суспензий в вазелиновом масле), УФ спектры—в этиловом спирте на приборе Spekord, ЯМР спектр—на Варинан Т-60 (в растворе четыреххлористого углерода, в качестве внутреннего эталона использован тетраметилсилан).

2-Оксо-3-фенил-4-имино-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III). К 1,4 г (0,01 моля) тиониланилина в присутствии 1—2 капель пиридина при 0° прибавили 0,85 г (0,01 моля) ацетонциангидрина. Смесь оставили при комнатной температуре на 10 мин., затем нагрели при 50—55° 30 мин. и обработали 100 мл воды. Выход 1,3 г (58,0%), т. пл. 109—10°. Найдено %: N 12,38; S 14,16. $C_{10}H_{12}N_2O_2S$. Вычислено %: N 12,50; S 14,30. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=N 1609, SO 1098, аром. кольцо 1500.

Таблица 1

Иминооксатиазолидины I—X

Соединение	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	C ₆ H ₅	H	H	57,45	52—53	14,53	16,12	14,28 13,35	16,33
II	.	H	CH ₃	56,72	64—65	13,14	15,41	12,50	15,25
III	.	CH ₃	CH ₃	58,0	109—110	12,38	14,16	17,46	14,30
IV	<i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	H	H	59,0	123—124	17,64	13,50	—	13,23
V	.	H	CH ₃	65,3	134—135	16,43	12,32	16,50	12,55
VI	.	CH ₃	CH ₃	71,5	113—114	15,30	12,21	15,60	11,90
VII	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	H	H	43,4	62—63	12,31	14,00	12,15	13,85
VIII	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	H	68,3	58—59	12,30	13,54	12,15	13,85
IX	.	H	CH ₃	64,0	52—53	11,20	11,36	11,43	13,07
X	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	67,2	65—66	11,12	12,10	10,80	12,40

2-Оксо-3-фенил-4-имино-1,2,3-оксатиазолидин (I). К 1,4 г (0,01 моля) тиониланилина в присутствии 1—2 капель пиридина при 0° прибавили 0,57 г (0,01 моля) гликонитрила и при комнатной температуре оставили на 2 суток. Обработали 10 мл эфира и отфильтровали. Фильтр промыли 20 мл воды и получили 1,15 г (57,45%) I, т. пл. 52—53°. Найдено %: N 14,53; S 16,12. $C_8H_8N_2O_2S$. Вычислено %: N 14,28; S 16,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=N 1605.

Аналогично получен VII (табл. 1).

2-Оксо-3-*p*-нитрофенил-4-имино-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (VI). К смеси 1,84 г (0,01 моля) *p*-нитротииониланилина и 8 мл ацетона в присутствии 1—2 капель пиридина при 0° прикапали 0,85 г (0,01 моля) ацетонциангидрина и перемешивали при комнатной температуре 1 час. Ацетон удалили, остаток обработали водой, отфильтровали, после суш-

ки на воздухе промыли 10 мл бензола. Выход 1,9 г (71,5%), т. пл. 113—114°.

Аналогично получены IV, V, VIII—X (табл. 1).

Аналогично при перемешивании в течение 3 час. получены XII, XIII (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : C=N 1601—1610; NH 3380.

Таблица 2

Производные тиадиазолидина XI—XXII

Соединение	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					Cl	N	S	Cl	N	S
XI	C_6H_5	NH	62,7	70—71	—	18,67	14,63	—	18,85	14,35
XII	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	.	63,4	117—118	—	20,61	12,10	—	20,90	11,93
XIII	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	.	58,7	42—43	—	16,13	12,63	—	16,33	12,42
XIV	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4$	.	46,5	52—53	—	16,54	12,14	—	16,33	12,42
XV	C_6H_5	NH·HCl	94,5	90—91*	13,80	16,42	12,08	13,66	16,15	12,32
XVI	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	.	96,7	75*	11,35	18,70	10,71	11,64	18,36	10,48
XVII	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	.	84,1	131—132*	24,46	14,62	10,71	24,12	14,30	10,90
XVIII	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4$	.	85,3	64—65*	24,34	14,12	10,46	24,12	14,30	10,90
XIX	C_6H_5	O	89,3	80	—	12,36	14,54	—	12,50	14,28
XX	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	.	75,8	129—130	—	15,45	11,64	—	15,62	11,90
XXI	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	.	80,2	84—85	—	10,96	12,0	—	10,80	12,36
XXII	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4$	O	64,3	75—76	—	10,67	12,0	—	10,80	12,36

* Плавится с разложением.

1-Оксо-2-фенил-3-имино-4,4-диметил-1,2,5-тиадиазолидин (XI). а) К смеси 1,39 г (0,01 моля) тиониланилина и 0,84 г (0,01 моля) α -аминоизобутиронитрола прибавили при охлаждении 1—2 капли пиридина. На следующий день к реакционной смеси прибавили 15 мл ацетона и нагревали при 50—60° 3 часа. Ацетон удалили и после обработки водой и бензолом получили 1,4 г (62,7%) XI, т. пл. 70—71°. Найдено %: N 18,67; S 14,63. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено %: N 18,85; S 14,35. ИК спектр, ν , см^{-1} : C=N 1601—1610, SO 1095, 1310, NH 3380, аром. кольцо 740, 1500, 1540. В ЯМР спектре: аром. кольцо дает сигнал в области 7,2 м. д. (мультиплет), экзоциклическая = NH (в виде уширенного горба) — 7,0 м. д.; эндоциклическая—NH 3,85 м. д. и 6 протонов групп CH_3 —1,75 м. д. В УФ спектре α_{max} , нм 244—250 и 286—290 [7].

Аналогично получен XIV (табл. 2). Так же стоянием при комнатной температуре в течение 6 суток с выходом 25—30% получен XI.

Цианизопротил-N-фениламиносульфинат. Получен аналогично III. После стояния при комнатной температуре в течение часа реакционную смесь перегнали в вакууме и получили 2,2 г (56,4%) цианизопротил-N-фениламиносульфината, т. кип. 73°/7—8 мм. Найдено %: N 12,15; S 14,06.

$C_{10}H_{12}N_2O_2S$. Вычислено %: N 12,50; S 14,30. ИК спектр, ν , cm^{-1} : NH 3390, SO 1104, $C\equiv N$ 2234 и аром. кольцо 700, 1504.

Нитрил-N-фенилизомаляной кислоты: а) 2,24 г (0,01 моля) циан-изопропил-N-фениламиносульфината перегнали при атмосферном давлении, обработали эфиром. Выход 0,5 г (31,3%), т. пл. 91—92° [6].

б) 1,12 г (0,005 моля) III перегнали в вакууме 5—6 мм при 180° масляной бани. Полученные фракции обработали 5 мл петролейного эфира. Выход 0,3 г (37,6%), т. пл. 92° (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : $C\equiv N$ 2245, NH 3385. Смешанная проба с образцом «а» не дала депрессии температуры плавления.

Таблица 3

Гидрохлориды оксатиазолидинов I—X

Соединение	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	C_6H_5	H	H	88,7	165	12,13	13,60	12,04	13,76
II	.	H	CH_3	92,5	194—195	11,50	13,12	11,37	13,0
III	.	CH_3	CH_3	90,3	187—188*	10,46	12,54	10,74	12,30
IV	$p-O_2NC_6H_4$	H	H	87,5	142	15,32	11,33	15,14	11,52
V	.	H	CH_3	81,7	161—162*	14,30	10,70	14,40	10,96
VI	.	CH_3	CH_3	97,0	94—95*	13,48	10,24	13,73	10,48
VII	$o-ClC_6H_4$	H	H	75,0	66—67*	10,71	12,35	10,50	12,0
VIII	$p-ClC_6H_4$	H	H	89,8	182—184*	10,23	12,30	10,50	12,0
IX	.	H	CH_3	85,6	165—166*	9,80	11,72	9,97	11,40
X	$p-ClC_6H_4$	CH_3	CH_3	78,4	140—141*	9,74	11,40	9,50	11,23

* Плавится с разложением.

Гидрохлорид 2-оксо-3-фенил-4-имино-1,2,3-оксатиазолидина I (табл. 3). К 1,96 г (0,01 моля) 2-оксо-3-фенил-4-имино-1,2,3-оксатиазолидина в 20 мл ацетона при охлаждении льдом добавили эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровали выпавшие кристаллы. Выход 2,1 г (88,7%).

Гидрохлориды II—X (табл. 3) и XV—XVIII (табл. 2) получены аналогично.

Аналогично из 1,1 г (0,005 моля) цианизопропил-N-фениламиносульфината получено 1,1 г (85%) гидрохлорида III. Смешанная проба с образцом III (табл. 3) не дала депрессии температуры плавления.

2,4-Диоксо-3-фенил-1,2,3-оксатиазолидин (I) (табл. 4). а) 1,16 г (0,005 моля) гидрохлорида I (табл. 3) растворили в 10 мл воды и оставили на ночь. Отфильтровали выпавшие кристаллы и получили 0,52 г (52,6%) I, т. пл. 78—79°.

Аналогично получены II—X (табл. 4) и XIX—XXII (табл. 2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : CO 1674, SO 1090, аром. кольцо 750, 1600.

б) К смеси 0,7 г (0,005 моля) тиониланилина и 6 мл сухого бензола при охлаждении ледяной водой прибавили 0,5 г (0,005 моля) этилового эфира гликолевой кислоты и в присутствии следов пиридина нагревали при 60—65° водяной бани 3 часа. После удаления бензола и обработки водой получили 0,2 г (16,7%) I. Смешанная проба с предыдущим образцом не дала депрессии температуры плавления.

Таблица 4

Диоксооксатиазолидины I—IX

Соединение	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	S	N	S
I	C ₆ H ₅	H	H	52,6	78—79	7,36	16,50	7,12	16,20
II	"	H	CH ₃	70,2	84—85	6,37	15,32	6,64	15,15
III	"	CH ₃	CH ₃	63,0	75*	6,41	14,01	6,22	14,24
IV	<i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	H	H	85,6	81—82	11,82	13,36	11,57	13,20
V	"	H	CH ₃	78,6	178*	10,70	12,27	10,95	12,50
VI	"	CH ₃	CH ₃	92,7	105—106	10,63	11,64	10,37	11,86
VII	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	H	H	52,0	92—93*	6,23	14,15	6,04	13,80
VIII	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	H	H	53,2	80—81	6,17	13,51	6,04	13,80
IX	"	H	CH ₃	83,5	62	6,01	13,28	5,70	13,04
X	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	75,0	95—96	5,62	12,61	5,38	12,30

* Плавится с разложением.

Таблица 5

N-[Арилкарбамоил]иминооксатиазолидины I—V и триазазолидины VI—IX

Соединение	R	R ₁	R ₂	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
							N	S	N	S
I	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₅	97,4	215—216	12,26	9,0	12,04	9,16
II	"	CH ₃	H	"	94,2	224—225	11,72	8,56	11,55	8,82
III	"	CH ₃	H	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	95,6	234—235	10,34	8,40	10,66	8,14
IV	"	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	93,4	234—235	11,30	8,23	11,10	8,47
V	"	CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	92,4	240—241	10,51	8,10	10,30	7,84
VI	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	95,6	180—181	—	9,62	16,38	9,37
VII	"	"	"	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	94,0	221—222	15,20	—	15,0	8,60
VIII	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	"	"	"	93,5	227—228	14,0	7,90	13,75	7,85
IX	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	92,0	208—209	15,10	8,20	14,85	8,50

2,4-Диоксо-3-фенил-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III) (табл. 4).

К 0,22 г (0,001 моля) иминооксатиазолидина III (табл. I) при охлаждении ледяной водой прикапали 1 мл конц. соляной кислоты в 6 мл воды и

оставили на ночь. Затем нейтрализовали карбонатом натрия и отфильтровали 0,1 г (44,5%) III (табл. 4).

2-Оксо-3-п-хлорфенил-4-N-[фенилкарбамоил]имино-1,2,3-оксатиазолдин (I) (табл. 5). К смеси 2,3 г (0,01 моля) VII (табл. 1) и 10 мл ацетона в присутствии 1—2 капель пиридина (триэтиламин) прикапали 1,2 г (0,01 моля) фенилизоцианата и оставили на ночь при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы обработали водой и отфильтровали. Получили 3,4 г (97,4%) I, т. пл. 215—16°. Найдено %: N 12,26; S 9,0. $C_{16}H_{12}ClN_3O_3S$. Вычислено %: N 12,04; S 9,16.

Аналогично получены II—IX (табл. 5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : аром. кольцо 788, 1456, 1497, 1552, NH 3231—3280 и CO (амид) 1639.

**ԹԻՈՆԻԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ, ՑԻԱՆՀԻԴՐԻՆՆԵՐԻ ԵՎ
 α -ԱՄԻՆՈԻԶՈՐՈՆԻՏԻՐՈՆԻՏՐԻԼԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ**

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Ռ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Թիոնիլանիլինների և ցիանհիդրինների փոխազդմամբ ստացված են 4-իմինո-1,2,3-օքսաթիազոլիդինի ածանցյալներ: Թիոնիլանիլինների և α -ամինոթիոբուտիրոնիտրիլի փոխազդմամբ սինթեզված են 3-իմինո-1,2,5-թիազիազոլիդինի ածանցյալներ: Իրականացված են նրանց մի շարք փոխարկումներ:

**INTERACTION OF THIONYLANILINES WITH CYANOHYDRINS
AND α -AMINOISOBUTYRONITRILE**

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

4-Imino-1,2,3-oxathiazolidines and their derivatives have been obtained by the interaction of thionylanilines with cyanohydrins. The corresponding 3-imino-1,2,5-thiadiazolidines have been synthesized by treating thionylanilines with α -aminoisobutyronitrile. A few transformations of the synthesised compounds have been carried out too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Tsuge Otohiko, Mamaka Shuntaro, Masashi Tashiro, Fumiori Mashiba, Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 2709 (1967).
2. S. Eills, A. P. Sinenkov, M. E. Sergeeva, Khim. Geterotsikl Soedin., 5, 682 (1966); [C. A., 66, 55150 (1967)].
3. Yanada Fukiko, Nishiyama Tomihito, Kinugasa Motokazu, Nakumani Masayoshi, Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 3611 (1970).
4. Nishiyama Tomihito, Yamada Fukiko, Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 3073 (1971).
5. C. Corpanelli, G. Leandri, Ann. Chim. (Rome), 50, 147 (1960); [C. A., 55, 2541 (1961)].
6. Словарь орг. соед. М., 1, 1949, стр. 158.
7. A. W. Richardson, Can. J. Chem., 51, 680 (1973); [C. A., 78, 135199 (1973)].