

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXIV. РЕАКЦИЯ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ С N,N-ДИАЛЛИЛАМИНАМИ  
 И ДИВИНИЛАЦЕТАЛЯМИ

Н. М. МОРЛЯН, Э. Л. АБАГЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

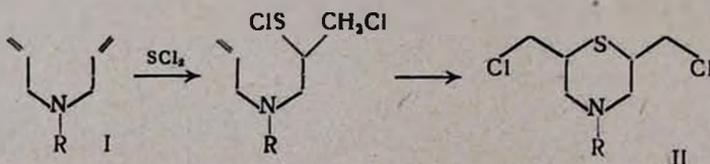
Ереванский завод химических реактивов  
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1979

Исследована реакция циклоприсоединения двухлористой серы к N,N-диаллиламинам и дивинилацеталям. Разработан способ получения 1,4-тиазанов и 1,5,3-диоксатинов. Рис. 1, библиографические ссылки 8.

Реакции серусодержащих электрофилов с непредельными соединениями являются предметом интенсивных исследований [1—3]. Это обусловлено тем, что подобные реакции в связи с рядом особенностей (*транс*-присоединение, отсутствие продуктов перегруппировки, возможность выделения промежуточных интермедиатов—эписульфониевых комплексов и, наконец, образование β-галогентиоэфиров) представляют повышенный интерес. Закономерности электрофильного присоединения к алкенам предпочтительно исследовали на примере алкил- или арил-сульфенилгалогенидов, в то время как аналогичным реакциям с участием двухлористой серы уделено недостаточное внимание [4—6]. В связи с этим представляло определенный интерес изучить взаимодействие двухлористой серы с диаллиламинами и дивинилацеталями.

Оказалось, что двухлористая сера в хлористом метиле гладко реагирует с N-алкил-N,N-диаллиламинами с образованием 2,6-ди(хлорметил)-4-алкил-1,4-тиазанов II с хорошими выходами.



Строение тиазанов установлено при помощи ПМР\*, МС и ИК спектров. Так, ПМР спектр соединения II (R=CH<sub>3</sub>) характеризовался

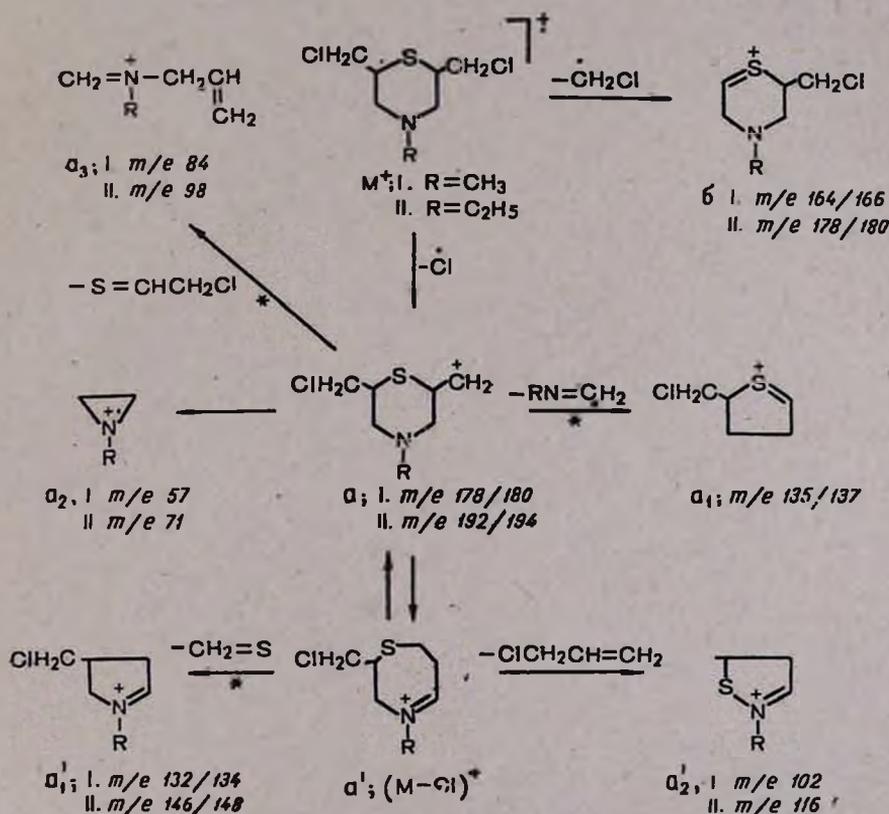
\* ПМР спектры сняты Паноясяном и расшифрованы совместно с авторами, за что авторы приносят свою благодарность.

сигналами  $\text{CH}_3$  группы при 2,28 м. д. (3H);  $\delta$   $\text{CH}_2\text{Cl}$  при 3,5 м. д. (2H).  $\delta$   $\text{CH}_2\text{Cl}$  при 3,6 м. д. (2H,  $J=3.2$  гц).

Сигнал при  $\delta$  2,67 м. д. ( $J=2$  Гц) по интегральной интенсивности соответствует четырем протонам и, по-видимому, относится к N- $\text{CH}_2$ -протонам. Сигнал остальных двух протонов в цикле проявляется в виде сложного мультиплета.

В ПМР спектре соединения II ( $R=\text{C}_2\text{H}_5$ ) сигнал  $\text{CH}_3$ -группы проявляется в виде триплета при  $\delta$  1 м. д. (3H,  $J=6,8$  Гц); N- $\text{CH}_2$ -группы при  $\delta=3,5$  м. д. (2H),  $\text{CH}_2$ -группы—при  $\delta=3,5$  м. д. Остальные протоны цикла проявляются от 2,6 до 3,1 м. д. в виде сложного мультиплета.

Изучение масс-спектров (рис.) синтезированных триазанов показало, что молекулярные веса II ( $R=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) соответствуют расчетам, а характер дальнейшей фрагментации (см. схема), подтвержденный метастабильным переходом, не противоречит предложенной структуре.



Образование первичных и вторичных ионов, приведенных на схеме, за исключением иона  $\alpha_1'$  не нуждается в разъяснениях. Соответствующий метастабильный пик в масс-спектре II ( $R=\text{CH}_3$ ) указывает на то, что ион  $\alpha_1'$  образуется из иона  $(M-\text{Cl})^+$  при элиминировании молекулы

$\text{CH}_2=\text{S}$ . Такая реакция распада может иметь место, если допустить, что карбокатион строения *a* стабилизируется с переходом в более устойчивый семичленный иммониевый катион строения *a'*. Таким образом, распад тиазанов II ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) при электронном ударе протекает достаточно селективно и приводит к образованию ряда характеристических фрагментов, однозначно подтверждающих их строение.

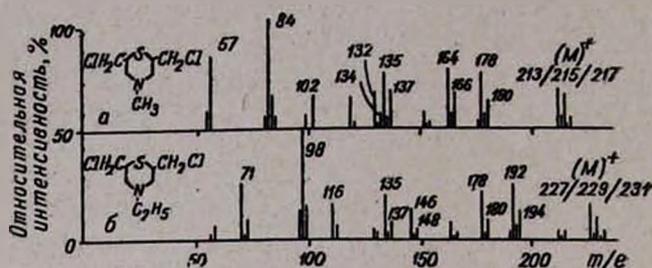
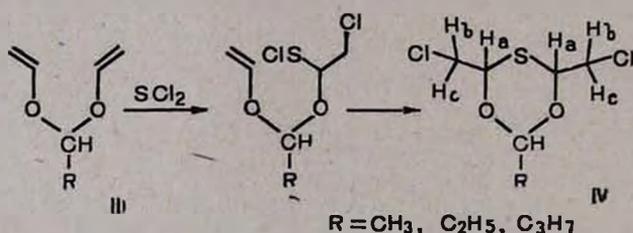


Рис.

Двухлористая сера в аналогичных условиях реагирует и с дивинил-ацетальями III с образованием 2,4-ди(хлорметил)-6-алкил-1,5,3-диоксатианоя.



ПМР спектр соединения IV ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ): метильная группа проявляется в поле при  $\delta = 1,47$  м. д. ( $3\text{H}, J = 5,6$  Гц, дублет на протоне  $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$ ). Сигнал последнего протона  $\delta = 5,54$  м. д. (квартет с  $J = 5,6$  Гц). Протоны  $\text{H}_a$  проявляются при  $\delta = 5,87$  м. д.;  $J_1 (\text{H}_a-\text{H}_b) = 10,5$  Гц;  $J_2 (\text{H}_a-\text{H}_c) = 3,8$  Гц. Протоны  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы неэквивалентны и дают спектр, характерный спиновой системе АВХ;  $\delta \text{H}_c = 2,86$  м. д.;  $J (\text{H}_a-\text{H}_c) = 3,8$  Гц;  $J (\text{H}_b-\text{H}_c) = 14,9$  Гц;  $\delta \text{H}_b = 3,34$  м. д.;  $J (\text{H}_a-\text{H}_b) = 10,5$  Гц;  $J (\text{H}_b-\text{H}_c) = 14,9$  Гц. Приведенные данные полностью подтверждают приписываемое строение 1,5,3-диоксатиана (IV).

Следует отметить, что при стоянии диоксатианов IV наблюдается спонтанное выделение хлористого водорода. Возможно, при этом они превращаются в 2,4-бис-спирометилидендиоксатианы.

## Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Рег-kip-Elmer, R-12B» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ.

**2,6-ди(Хлорметил)-4-метил-1,4-тиазан.** К раствору 19 г N-метилдиаллиламина в 70 мл хлористого метилена при охлаждении ( $-20^{\circ}$ ) и перемешивании в течение часа добавляли раствор 16,3 г двуххлористой серы в 30 мл хлористого метилена. Перемешивали при этой температуре 2 часа и продолжали до установления комнатной температуры. Реакционную массу прикапывали к раствору эфира, насыщенному хлористым водородом. При этом выпадала хлористоводородная соль 2,6-ди(хлорметил)метил-1,4-тиазана. Полученный осадок отфильтровали, растворили в воде и обработали поташом до слабо-щелочной реакции. Продукт экстрагировали эфиром и высушили над сернокислым магнием. После удаления растворителя вещество перегнали в вакууме. Получено 7 г (20%) 2,6-(хлорметил)-4-метил-1,4-тиазана с т. кип.  $120^{\circ}/3$  мм. Продукт был перекристаллизован из четыреххлористого углерода и имел т. пл.  $68-69^{\circ}$ . Гидрохлорид, т. пл.  $157-158^{\circ}$ . Найдено %: S 14,90; Cl 33,4; N 6,6.  $C_7H_{13}NSCl_2$ . Вычислено %: S 14,95; Cl 33,17; N 6,54.

**2,6-ди(Хлорметил)-4-этил-1,4-тиазан.** Аналогично из 21 г N-этилдиаллиламина в 70 мл хлористого метилена и 17 г двуххлористой серы в 30 мл хлористого метилена получено 6 г (16%) 2,6-ди(хлорметил)-4-этил-1,4-тиазана с т. кип.  $125^{\circ}/3$  мм и т. пл.  $73-74^{\circ}$  (из метанола). Гидрохлорид, т. пл.  $174-174,5^{\circ}$ . Найдено %: S 13,96; Cl 30,91; N 6,09.  $C_8H_{15}NSCl_2$ . Вычислено %: S 14,00; Cl 31,14; N 6,14.

**2,4-ди(Хлорметил)-6-метил-1,5,3-диоксатиан.** К раствору 3,6 г дивинилэтаная [7] в 30 мл сухого хлористого метилена при охлаждении ( $-5^{\circ}$ ) и перемешивании добавляли в течение 30 мин. раствор 3 г двуххлористой серы в 20 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 1 час, а при комнатной—30 мин. Отогнали растворитель, а остаток перекристаллизовали из абс. серного эфира. Получено 4 г (60%) 2,4-ди(хлорметил)-6-метил-1,5,3-диоксатиана с т. пл.  $50,5-51,5^{\circ}$ .

**2,4-ди(Хлорметил)-6-этил-1,5,3-диоксатиан.** Аналогично из 1,8 г дивинилпропионаля [8] в 30 мл сухого хлористого метилена и 1,5 г двуххлористой серы в 15 мл хлористого метилена получено 1,9 г (58,5%) 2,4-ди(хлорметил)-6-этил-1,5,3-диоксатиана с т. пл.  $52,5-53,5^{\circ}$ .

**2,4-ди(Хлорметил)-6-пропил-1,5,3-диоксатиан.** Аналогично из 2 г дивинилбутирала [7] в 30 мл сухого хлористого метилена и 1,5 г двуххлористой серы в 15 мл хлористого метилена получено 1,8 г (52,2%) 2,4-ди(хлорметил)-6-пропил-1,5,3-диоксатиана с т. пл.  $58,5-59^{\circ}$ .

ԶՆԱԳԵՑԱՆ ԿՐԻՍՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXIV. ԵՐԿԱՐԺԵՐ ՄԾՄՐԻ ՔՆՈՐԻՊԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ N,N-ԴԻԱԼԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Է. Լ. ԱԲԱԴՅԱՆ, Ր. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված են երկարժեք ծծմբի քլորիդի ցիկլոմիացման ռեակցիաները N,N-դիալիլամինների և դիվինիլացետալների հետ: Մշակված են 1,4-թիազանների և 1,5,3-դիօքսաթիանների ստացման մեթոդները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXIV. THE REACTION OF SULPHUR DICHLORIDE WITH  
N,N-DIALLYLAMINES AND DIVINYLCETALS

N. M. MORLIAN, E. L. ABAGHIAN, R. G. MIRZOYAN and S. H. BADANIAN

The cycloaddition reaction sulphur dichloride with N,N-diallylamines and divinylacetals has been investigated.

A method of synthesis of 1,4-thiazanes and 1,5,3-dioxathianes has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Mueller, *Angew. Chem.*, 81, 475 (1969).
2. F. Freeman, *Chem. Rev.*, 15, 439 (1975).
3. В. А. Смит, *ЖВХО им. Менделеева*, 22, 300 (1977).
4. F. Lautenschlaeger, *J. Org. Chem.*, 33, 2620 (1968).
5. M. Mählschlädt, N. Stransky, A. Seifert, E. Kleinpeter, H. Melnhof, *J. pr. Chem.* 320, 113 (1978); H. Stetter, J. Schoeps, 103, 205 (1970).
6. Н. М. Морлян, Э. Л. Абагян, Л. Л. Никогосян, *Арм. хим. ж.*, 29, 806 (1976).
7. С. Г. Мацюк, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, *Высокомолекуляр. соед.*, 3, 562 (1961).
8. С. Г. Мацюк, М. Г. Аветян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элизян, *Высокомолекуляр. соед.*, 3, 1010 (1961).