

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 542.91 + 632.938

**4-АРИЛОКСИЭТИЛ-2-МЕРКАПТО-5-ТИОКСОТИАДИАЗОЛЫ-1,3,4 И ИХ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. Л. ДЖИВАНШИРЯН, Ф. В. АВЕТИСЯН И А. П. ЕНГОЯН

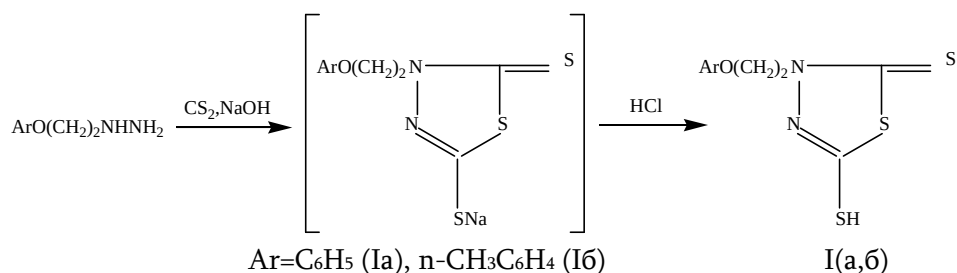
Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 28 X 2003

При многочасовом нагревании арилоксиэтилгидразинов со смесью сероуглерода и щелочи образуются натриевые соли 4-арилоксиэтил-2-меркапто-5-тиоксотиадиазолов-1,3,4, которые легко переходят в свободные меркаптопроизводные и их цинковые соли. Натриевые соли при взаимодействии с раствором йода образуют бис-тиадиазолилдисульфиды и алкилируются по атому серы.

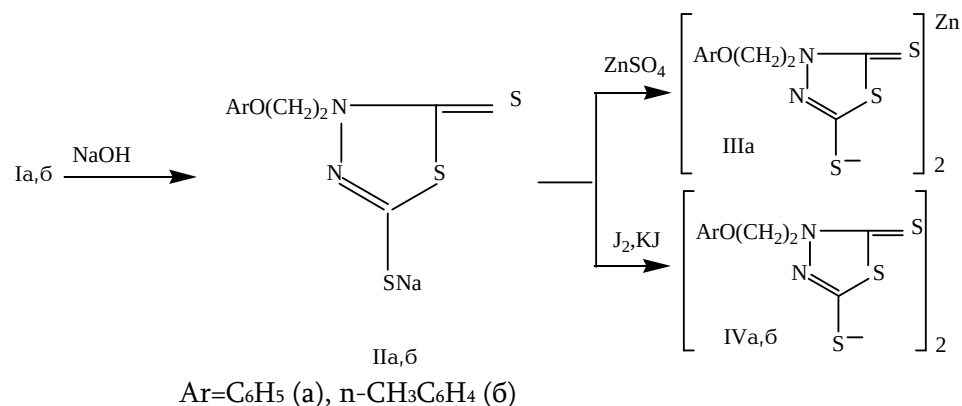
Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Взаимодействие гидразина и его производных со смесью щелочи и сероуглерода в зависимости от условий и мольного соотношения реагентов приводит к соединениям как с открытой, так и закрытой цепью [1-3]. Показано, что при многочасовом нагревании смеси ранее описанных [4,5] арилоксиэтилгидразинов, сероуглерода и щелочи в спирте образуются натриевые соли 4-арилоксиэтил-2-меркапто-5-тиоксотиадиазолов-1,3,4. С целью очистки от других примесей полученные соли переведены в свободные меркаптопроизводные I.

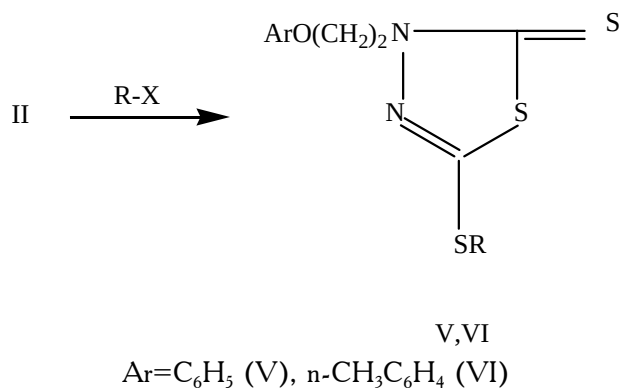


Помимо спектральных данных, строение соединений I подтверждено их превращениями. Так, под действием едких щелочей соединения I количественно превращаются в соли II. Под действием сульфата цинка из соединения II получены ожидаемые цинковые соли III, которые, будучи гетероциклическими аналогами общеизвестного фунгицида цинеба [6], могут представить определенный интерес.

Гладко протекает также взаимодействие соединений II с раствором йода, приводящее к образованию бис-тиадиазолилдисульфидов IV.



При алкилировании солей II галоидными алкилами и производными хлоруксусной кислоты, α-хлорацетоуксусного эфира и анилида, а также 3-хлорпентадионом-2,4 можно было ожидать образования как N-, так и S-производных, как это бывает при алкилировании тиаминов или меркаптотиазолов [7]. Однако нами установлено, что алкилирование независимо от природы алкилирующих средств протекает исключительно по атому серы.



R=CH₃(Va), C₂H₅(VIa), CH₂CONH₂ (V6, VI6), CH₂COOC₂H₅ (Vb), C₆H₅OCH₂CH₂ (Vг, VIв), n-CH₃C₆H₄OCH₂CH₂ (Vд, VIг), CH₃COCHCOOEt(Ve, VIд), CH₃COCHCOCH₃ (V_ж, VI_е), CH₃COCHCONHC₆H₅ (V_з, VI_ж)

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UI-254" (ацетон: гексан, 2:3), проявитель – 2% AgNO₃ + 0.4% бромфеноловый синий + 4% лимонная кислота. Спектры ЯМР ¹H сняты на спектрометре "Mercury-300 Varian" (табл. 3), масс-спектры – на приборе "MX-1321A".

4-Феноксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (Ia). К 10,6 г (0,07 моля) феноксиптилгидразина в 30 мл спирта прибавляют 9,04 г (0,119 моля) CS₂, нагревая смесь до кипения, и по каплям прибавляют 5,6 г (0,14 моля) едкого натра в 50 мл спирта. Смесь кипятят еще 10 ч. Раствор охлаждают, подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выпавший желтоватый осадок фильтруют, сушат, затем промывают эфиром. Выход 13,4 г (71%) Ia. Т. пл. 79-80°C. Найдено, %: N 10,28; S 35,39. C₁₀H₁₀ON₂S₃. Вычислено, %: N 10,37; S 35,55.

4-п-Крезоксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (Ib) получен аналогично Ia. Выход 68%. Т. пл. 90-91°C. Найдено, %: N 9,81; S 33,75. C₁₁H₁₂ON₂S₃. Вычислено, %: N 9,86; S 33,80.

Натриевая соль 4-феноксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIa). 0,1 г (0,0025 моля) едкого натра растворяют в 10 мл воды и прибавляют 0,67 г (0,0025 моля) Ia, интенсивно перемешивая, фильтрат сушат. Выход 0,7 г (95%) IIa. Т. пл. 120°C. Найдено, %: N 9,51; S 32,79; C₁₀H₉ON₂NaS₃: Вычислено, %: N 9,59; S 32,88.

Натриевая соль 4-п-крезоксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIб) получена аналогично IIa. Выход 78%. Т. пл. 153-155°C. Найдено, %: N 9,10; S 31,31; C₁₁H₁₁ON₂NaS₃: Вычислено, %: N 9,15; S 31,37.

Цинковая соль 4-феноксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIIa). 0,3 г (0,001 моля) IIa растворяют в воде и прибавляют раствор сульфата цинка в избытке. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Выход 0,28 г (97%). Т. пл. 190-192°C. Найдено, %: N 8,74; S 29,08; C₂₂H₂₂O₂N₄S₆Zn: Вычислено, %: N 8,87; S 30,43.

Цинковая соль 4-п-крезоксиптил-2-меркапто-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазола (IIIб) получена аналогично IIIa. Выход 98%. Т.пл. 265-267°C. Найдено, %: N 8,47; S 29,08; C₂₄H₂₆O₂N₄S₆Zn: Вычислено, %: N 8,50; S 29,13.

Бис-(4-феноксиптил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолил-2)-дисульфид (IVa). К смеси 0,63 г (0,0025 моля) йода в 5 мл спирта и 1,7 г йодистого натрия в 5 мл воды добавляют 1,46 г (0,005 моля) IIa. Смесь перемешивают и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат. Выход 1,28 г (95%). Т. пл. 128-130°C. Найдено, %: N 10,36; S 35,58; C₂₀H₁₈O₂N₄S₆. Вычислено, %: N 10,41; S 35,69.

Таблица 1

2-S-Алкил-4-феноксиэтил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолы V

Соединение	R	Выход , %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
Va	CH ₃	75	72-74	9,79	33,68	C ₁₁ H ₁₂ ON ₂ S ₃	9,85	33,80
Vб	CH ₂ CONH ₂	84	157-159	12,91	29,17	C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N ₃ S ₃	12,84	29,36
Vв	CH ₂ COOC ₂ H ₅	82	65-67	7,75	26,90	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N ₂ S ₃	7,86	26,97
Vг	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	74	134-135	7,10	24,51	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ N ₂ S ₃	7,18	24,61
Vд	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₃ - i	81	87-89	6,88	23,72	C ₁₉ H ₂₀ O ₂ N ₂ S ₃	6,93	23,76
Ve	CHCOOC ₂ H ₅ I COCH ₃	95	78-79	7,11	24,09	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ S ₃	7,03	24,12
Vж	CHCOCH ₃ I COCH ₃	82	98-99	7,58	26,18	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ N ₂ S ₃	7,61	26,08
Vз	CHCONHC ₆ H ₅ I COCH ₃	71	116-118	9,41	21,48	C ₂₀ H ₁₉ O ₃ N ₃ S ₃	9,44	21,57

Таблица 2

2-S-Алкил-4-п-крезоксизтил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолы VI

Соединение	R	Выход, , %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
VIa	CH ₂ CH ₃	81	90,92	8,89	30,68	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂ S ₃	8,97	30,77
VIб	CH ₂ CONH ₂	79	115-117	12,28	28,11	C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N ₃ S ₃	12,32	28,15
VIв	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	75	95-96	6,90	23,71	C ₁₉ H ₂₀ O ₂ N ₂ S ₃	6,99	23,76
VIг	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₃ - i	67	126-127	6,65	22,92	C ₂₀ H ₂₂ O ₂ N ₂ S ₃	6,70	22,97
VIд	CHCOOC ₂ H ₅ I COCH ₃	70	70-72	6,75	23,23	C ₁₇ H ₂₀ O ₄ N ₂ S ₃	6,80	23,30
VIе	CHCOCH ₃ I COCH ₃	81	85-87	7,21	25,09	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ N ₂ S ₃	7,33	25,13
VIж	CHCONHC ₆ H ₅ I COCH ₃	92	112-114	9,06	20,79	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ N ₃ S ₃	9,15	20,92

Данные спектров ЯМР ^1H соединений I, III-VI

Соединение	Спектр ПМР, δ , J(Гц), (ДМСО- d_6) м.д.
Ia	4,38т(2H, 6,3, NCH_2); 4,62т (2H, 6,3, OCH_2); 6,82-7,27м (5H, C_6H_5), SH не проявляется, этот протон обменивается с водой
Iб	2,27с(3H, CH_3), 4,35т (2H, 6,2, NCH_2); 4,60т (2H, 6,2, OCH_2); 6,72-7,05м (4H, C_6H_4), SH не проявляется, вследствие обмена с протонами воды-растворителя
IIIa	4,35т [4H, 6,2, (NCH_2) $_2$]; 4,47т [4H, 6,2, (OCH_2) $_2$]; 6,87-7,30м [10H, (C_6H_5) $_2$]
IVa	4,38т [4H, 6,2, (NCH_2) $_2$]; 4,63т [4H, 6,2, (OCH_2) $_2$]; 6,85-7,27м [10H, (C_6H_5) $_2$]
Va	2,62с(3H, SCH_3), 4,40т (2H, 6,3, NCH_2); 4,62т (2H, 6,3, OCH_2); 6,83-7,27м (5H, C_6H_5)
Vб	3,80с(2H, SCH_2), 4,38т (2H, 6,2, NCH_2); 4,60т (2H, 6,2, OCH_2); 6,87-7,25м (5H, C_6H_5), 7,10 и 7,50 ш,с, (по 1 H, NH_2)
VIb	2,25с(3H, CH_3), 3,50т (2H, 6,8, SCH_2); 4,25т (2H, 6,8, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 4,35т(2H, 6,2, NCH_2); 4,60т (2H, 6,2, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 6,70-7,25м [9H, C_6H_5 и C_6H_4]
VIc	2,25с(3H, CH_3), 2,40т [6H, (COCH_3) $_2$]; 4,32т(2H, 6,0, NCH_2); 4,65т (2H, 6,0, OCH_2); 6,70-7,05м (4H, C_6H_4), 17,3 о,ш,с, ($\approx 1\text{H}$, OH-енол)

Бис-(4-п-крезоксиптил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазолил-2)-дисульфид (IVб) получен аналогично IVa. Выход 75%. Т. пл. 125-127°C. Найдено, %: N 9,78; S 33,87: $C_{22}H_{22}O_2N_4S_6$. Вычислено, %: N 9,89; S 33,92.

2-S-Метил-4-феноксиптил-5-тиоксо-1,3,4-тиадиазол (Va). К 0,8 г (0,0027 моля) Па в 3 мл воды прибавляют 0,46 г (0,0034 моля) йодистого метила в 3 мл ацетона. Перемешивают 6 ч, экстрагируют бензолом и сушат. Получают 0,58 г (75%) Va (табл 1). $M^+=284$.

Соединения V(б-з) (табл. 1) и VI (а-ж) (табл. 2) получены аналогично Va. Для соединения VIд $M^+=412$.

4-ԱՐԻԼՕՔՍԻԵԹԻԼ-2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՆ-5-ԹԻՕՔՍՈՆ-1,3,4-ԹԻԱԴԻԱԶՈՆԼԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Թ. Լ. ՋԻՎԱՆՇԻՐՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ արիլօքսիէթիլիդրազինների, ծծմբածխածնի և ալկալիի խառնուրդը սպիրտում երկարատև տաքացնելիս առաջանում են 4-արիլօքսիէթիլ-2-մերկապտո-5-թիօքսո-1,3,4-թիադիազոլներ: Իրականացվել են դրանց մի քանի փոխարկումները՝ աղազոյացում, օքսիդացում, մինչև բխուլֆիդներ և ալկիլացում SH-խմբի տեղում:

4-ARYLOXYETHYL-2-MERCAPTO-5-THIOXO-1,3,4-THIADIAZOLES AND THEIR TRANSFORMATIONS

V. V. DOVLATYAN, T. L. JIVANSHIRYAN, Ph. V. AVETISSYAN and A. P. ENGOYAN

As a result of many hour-heating of the mixture of aryloxyethyl hydrazines, carbon disulfide and alkali in alcohol 4-aryloxyethyl-2-mercapto-5-thioxo-1,3,4-thiadiazoles are obtained. Transformations of the latter led to obtaining of salts, disulfides and alkylation products of the SH-group.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Busch M. // Chem. Ber., 1894, v. 27, s. 2510, 2518.
- [2] Кульберг М.М. Синтезы орг. препаратов, 1949, с. 87, 140.
- [3] Эльдерфильд. Гетероциклические соединения. т. 7, с. 451.
- [4] Синтез органических препаратов, 1949, т. 1, с. 444.
- [5] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Геворкян Р.А., Киноян Ф.С. //Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 85.
- [6] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 362.
- [7] Эльдерфильд. Гетероциклические соединения. т. 6, с. 448.