

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №4, 2012 Химический журнал Армении

УДК 542.91 + 632.938

**ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ТРИЭТИЛАММОНИЕВОЙ СОЛИ
[2-(ТОЛУОЛ-4-СУЛЬФОНИЛАМИНО)-ЭТИЛ]-
ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Р. С. АКОПЯН

Национальный аграрный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 74
E-mail: ayengoyan@mail.ru

Поступило 24 X 2012

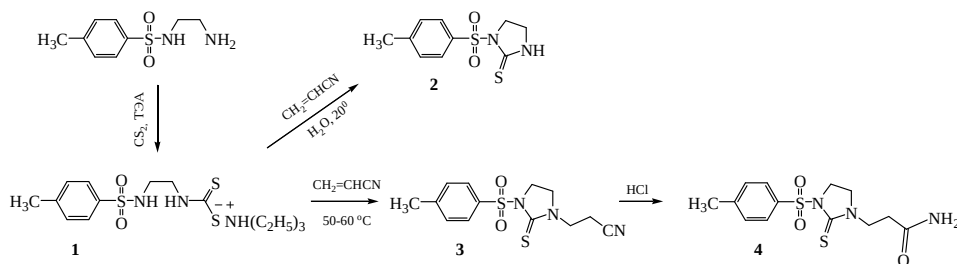
Изучено взаимодействие триэтиламмониевой соли [2-(толуол-4-сульфониламино)-этил]-дитиокарбаминовой кислоты с акрилонитрилом. Установлено, что при комнатной температуре в водной среде акрилонитрил не вступает в реакцию, а происходит гидролиз указанной соли, сопровождающийся выделением сероводорода и гетероциклизацией с образованием 1-(толуол-4-сульфонил)-имидазолидин-2-тиона. В среде акрилонитрила при 50-60°C протекают реакция цианэтилирования, элиминирование сероводорода и дальнейшая гетероциклизация с образованием 3-[2-тиоксо-3-(толуол-4-сульфонил)-имидазолидин-1-ил]-пропионитрила. Последний при комнатной температуре под действием 35% соляной кислоты превращается в соответствующий амид.

Библ. ссылок 2.

Среди производных дитиокарбаминовой кислоты выявлены соединения, которые нашли применение в качестве фунгицидов, гербицидов, нематоцидов и регуляторов роста растений [1]. Исследованиями, посвященными изучению зависимости биологических свойств солей производных дитиокарбаминовой кислоты от их строения, было установлено, что природа катиона не оказывает существенного влияния на их фунгицидную активность.

Нами взаимодействием 2-пара-толилсульфонилэтилендиамина с сероуглеродом и триэтиламином получена триэтиламмониевая соль [2-(толуол-4-сульфониламино)-этил]-дитиокарбаминовой кислоты (1). Попытка N-цианэтилирования этой соли взаимодействием с акрилонитрилом в водной среде при низких температурах (0-20°C) не увенчалась успехом. В результате реакции были получены продукты ее гидролиза, сопровож-

дающегося выделением сероводорода и гетероциклизацией в 1-(толуол-4-сульфонил)-имидазолидин-2-тион (**2**). Тот же продукт был получен в результате стояния водного раствора той же соли в течение 24 ч при 20°C.



Дальнейшие исследования показали, что соль **1** при 50-60°C реагирует с акрилонитрилом с образованием 3-[2-тиоксо-3-(толуол-4-сульфонил)-имидазолидин-1-ил]-пропионитрила (**3**). Последний при комнатной температуре под действием 35% соляной кислоты превращается в амид **4**.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборе “Mercury-300” в растворе ДМСО- d_6 + CCl_4 (1:3), ИК-спектры – на спектрометре “Thermo Nicolet Avatar 330FT-IR” в вазелиновом масле. ТСХ проведено на пластинках “Silufol UV-254”, элюент – ацетон/гексан (1:1). Исходный 2-пара-толилсульфонилэтилендиамин получен по методу [2].

Триэтиламмониевая соль [2-(толуол-4-сульфониламино)-этил]-дитиокарбаминовой кислоты (1**).** К суспензии 2.15 г (0.01 моля) пара-толуолсульфонилэтилендиамина в 15 мл сухого бензола при 10-15°C и перемешивании медленно прибавляют по каплям 0.73 мл (0.012 моля) сероуглерода, затем 1.65 мл (0.012 моля) триэтиламина. Реакционную смесь оставляют на ночь, фильтруют полученную соль, фильтр промывают сухим бензолом и хранят в эксикаторе. Выход 3.8 г (97%), т.пл. 119-121°C (с разл.). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д., Гц: 1.38 (т, $J=7.0$, 9H, NCH_2CH_3); 2.50 (с, 3H, CH_3 -толил); 3.15 (т, $J=6.7$, 2H, CH_2NCSS); 3.26 (к, $J=7.0$, 6H, NCH_2CH_3); 3.75 (м, 2H, SO_2NCH_2); 6.20 (ш.с, 1H, NHCSS); 7.28 и 7.75 (м, по 2H, C_6H_4); 7.88 (уш.т, $J=5.8$, 1H, SO_2NH). Найдено, %: N 10.53; S 24.27. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: N 10.73; S 24.56.

1-(Толуол-4-сульфонил)-имидазолидин-2-тион (**2**).

а) К суспензии 3.9 г (0.01 моля) соли **1** в 15 мл воды при 10-15°C порциями добавляют 0.65 мл (0.01 моля) акрилонитрила. Реакционную смесь при комнатной температуре оставляют на ночь, затем однородную массу фильтруют, фильтр промывают водой и после высушивания перекристаллизовывают из 50% этанола. Выход 1.98 г (75%), т.пл. 207-209°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3331 (NH); 1593, 1524 (C_6H_4). Спектр ^1H ЯМР, δ , м.д.:

2.45 (с, 3H, CH₃); 3.55 (м, 2H, 4-CH₂); 4.18 (м, 2H, 5-CH₂); 7.36 и 7.92 (м, по 2H, C₆H₄); 9.35 (уш.с, 1H, NH). Спектр ¹³C ЯМР δ м.д.: 21.01 (CH₃); 41.01 (4-CH₂); 48.62 (5-CH₂); 128.37, 128.50, 134.85 и 143.52 (C₆H₄); 178.79 (C=S). Найдено, %: N 10.65; S 24.80. C₁₀H₁₂N₂O₂S₂. Вычислено, %: N 10.93; S 25.02.

б) 1.95 г соли **1** в 15 мл воды перемешивают при комнатной температуре и смесь оставляют на ночь. Фильтруют, фильтр промывают водой и после высушивания перекристаллизовывают из 50% этанола. Выход 1.10 г (86%), т.пл. 207-209°C. ИК-спектр, спектры ¹H и ¹³C ЯМР идентичны его спектрам и соединения, полученного по методу а). Найдено, %: N 10.59; S 24.85. C₁₀H₁₂N₂O₂S₂. Вычислено, %: N 10.93; S 25.02.

3-[2-Тиоксо-3-(толуол-4-сульфонил)-имидазолидин-1-ил]-пропионитрил (3). Смесь 1.95 г (0.005 моля) соли **1** в 10 мл акрилонитрила при перемешивании нагревают 3 ч при 50-60°C. Отгоняют избыток акрилонитрила, остаток протирают гексаном, затем эфиром и фильтруют соединение **3**. Перекристаллизовывают из 50% этанола. Выход 1.20 г (78%), т.пл. 160-162°C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 2255 (C≡N); 1593, 1505 (C₆H₄). Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., Гц: 2.46 (с, 3H, CH₃); 2.77 (т, J=6.8, 2H, NCH₂CH₂CN); 3.77 (т, J=6.8, 2H, NCH₂CH₂CN); 3.84 (м, 2H, 4-CH₂); 4.13 (м, 2H, 5-CH₂); 7.35 и 7.91 (м, по 2H, C₆H₄). Спектр ¹³C ЯМР δ, м.д.: 14.17 (NCH₂CH₂CN); 21.01 (CH₃); 42.61 (4-CH₂); 46.25 (5-CH₂); 45.66 (NCH₂CH₂CN); 117.40 (C≡N); 128.42, 128.62, 134.59 и 143.77 (C₆H₄); 177.08 (C=S). Найдено, %: N 13.24; S 20.46. C₁₃H₁₅N₃O₂S₂. Вычислено, %: N 13.58; S 20.73.

3-[2-Тиоксо-3-(толуол-4-сульфонил)-имидазолидин-1-ил]-пропионамид (4). Суспензию 1.55 г (0.005 моля) соединения **4** в 6 мл 35% соляной кислоты перемешивают при комнатной температуре и оставляют на ночь. Реакционную массу нейтрализуют раствором гидрокарбоната натрия до pH 7, фильтруют, фильтр промывают водой и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают из 50% этанола. Выход 1.36 г (83%), т.пл. 170-172°C. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.д., Гц: 2.45 (с, 3H, CH₃); 2.38 (т, J=6.9, 2H, NCH₂CH₂CO); 3.68 (т, J=6.9, 2H, NCH₂CH₂CO); 3.75 (м, 2H, 4-CH₂); 4.10 (м, 2H, 5-CH₂); 6.58 и 7.22 (уш.с, по 1H, NH₂); 7.35 и 7.90 (м, по 2H, C₆H₄). Спектр ¹³C ЯМР δ м.д.: 21.03 (CH₃); 31.75 (NCH₂CH₂CO); 43.16 (4-CH₂); 45.60 (NCH₂CH₂CO); 46.56 (5-CH₂); 128.43, 128.60, 134.84 и 143.63 (C₆H₄); 171.61 (C=O); 176.42 (C=S). Найдено, %: N 12.50; S 19.39. C₁₃H₁₇N₃O₃S₂. Вычислено, %: N 12.83; S 19.59.

[2-(SՈՒՈՒՈՒԼ-4-ՍՈՒԼՖՈՆԻԼԱՄԻՆԱ)-ԷԹԻԼ]-ՂԻԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻՆԱԹԵՎԻ ՏՐԻԷԹԻԼԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻՎԼՈՒՄԸ

Ռ.Ս. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է [2-(տոլուոլ-4-սուլֆոնիլամինա)-էթիլ]-ղիթիոկարբամինաթթվի տրիէթիլամինային աղի փոխազդեցությունը ակրիլոնիտրիլի հետ: Հաստատվել է, որ

սենյակային ջերմաստիճանում ջրային միջավայրում ակրիլոնիտրիլը չի ռեակցում, այլ ընթանում է նշված աղի հիդրոլիզ, ծծմբաջրածնի անջատում և հետերոցիկլում, որի արդյունքում գոյանում է 1-(տոլուոլ-4-սուլֆոնիլ)-իմիդազոլիդին-2-թիոն: Ակրիլոնիտրիլի միջավայրում 50-60°C ընթանում է ցիանէթիլացման ռեակցիա, ծծմբաջրածնի անջատում և հետագա հետերոցիկլում, ինչը հանգեցնում է 3-[2-թիոքսո-3-(տոլուոլ-4-սուլֆոնիլ)-իմիդազոլիդին-1-իլ]-պրոպիոնիտրիլ առաջացմանը: Վերջինը սենյակային ջերմաստիճանում 35% աղաթթվի ազդեցությամբ վերածվում է համապատասխան ամիդի:

HETEROCYCLIZATION OF [2-(TOLUENE-4-SULFONYLAMINO)-ETHYL]-DITHIOCARBAMIC ACID TRIETHYLAMMONIUM SALT

R. S. HAKOBYAN

National Agrarian University of Armenia
74, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
Fax: (+ 37410) 567079 E – mail: ayengoyan@mail.ru

The interaction of [2-(toluene-4-sulfonylamino)-ethyl]-dithiocarbamic acid triethylamine salt with acrylonitrile was studied. It is established that at room temperature in the aqueous medium acrylonitrile does not react, but hydrolysis of this salt, isolation of hydrogen sulfide and further heterocyclization occur with 1-(toluene-4-sulfonyl)-imidazolidin-2-thione formation. In acrylonitrile medium at 50-60°C cyanoethylation reaction, elimination of hydrogen sulfide and further heterocyclization occur, which leads to 3-[2-thioxo-3-(toluene-4-sulfonyl)-imidazolidin-1-yl]-propionitrile formation. The latter under the action of 35% hydrochloric acid at room temperature is converted into the corresponding amide.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] http://www.alanwood.net/pesticides/class_pesticides.html
- [2] *Кирсанов А.В., Кирсанова Н.А. // ЖОХ, 1962, т. 32, с. 887.*