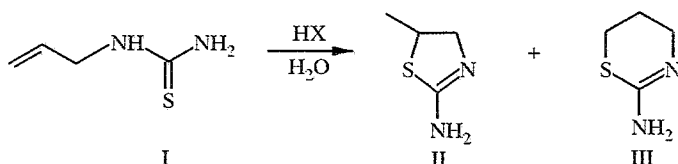


АНОМАЛЬНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ N-АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНЫ, МЕЧЕННОЙ СЕРОЙ-35, В СРЕДЕ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

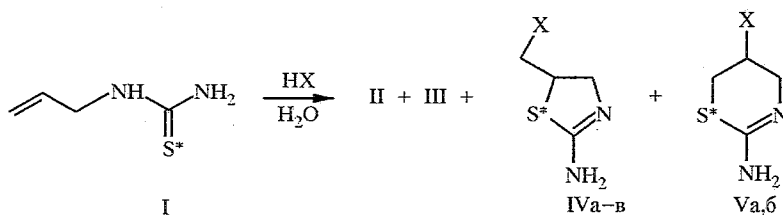
Ранее мы обнаружили [1], что гетероциклизация N-аллилтиомочевины (I*), меченной серой-35, под действием протонных кислот приводит к целому спектру продуктов, что противоречит результатам синтетической практики, использующей эту реакцию для количественного получения производных 5-метил-2-амино-2-тиазолина (II). В настоящей работе доказано, что результат гетероциклизации I под действием протонных кислот существенно зависит от того, какой изотоп серы входит в ее молекулу. Мы сопоставили составы продуктов реакции мочевины I, меченной серой-35 и немеченной, в различных условиях.

Для этого изотопным обменом с элементной серой-35 мы получили [³⁵S]-N-аллилтиомочевину (I*) и (после тщательной многостадийной очистки) методом радиохроматографии изучили ее циклизацию в водных растворах протонных кислот.

В случае «холодной» тиомочевины (I) практически единственным продуктом ее циклизации при нагревании в водных растворах протонных кислот (HX, X = Cl, Br, HSO₄) оказался, как и следовало ожидать, 5-метил-2-амино-2-тиазолин (II). При этом наблюдалось образование следовых количеств изомерного 2-амино-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазина (III) (не более 1...1,5% содержания соединения III в смеси при 100% глубине протекания реакции). Состав продуктов реакции определяли методом спектроскопии ПМР, при этом анализировали реакционную смесь (после полного удаления водного раствора кислоты в вакууме). Кроме того, была исследована циклизация мочевины I в 1,0 моль/л растворе D₂SO₄ в D₂O при 95 °С в ампуле в датчике спектрометра ЯМР. В этом случае также не наблюдалось образования никаких иных продуктов, кроме гетероциклов II и III, причем содержание последнего не превышало 1...1,5% даже при глубоких степенях превращения.



В этих же условиях циклизация I*, меченной серой-35, приводит под действием водных растворов галогенводородных кислот помимо тиазолина II и дигидротиазина III к аномальным продуктам реакции — 5-галогенметил-2-амино-2-тиазолинам IVa,б и 5-галоген-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазинам Va,б, а под действием раствора серной кислоты — 5-оксиметил-2-амино-2-тиазолину (IVв). Кроме того, во всех случаях было обнаружено существенное возрастание (по сравнению с циклизацией холодной тиомочевины I) содержания дигидротиазина III в реакционной смеси, иногда достигающего 20%.



IV, V а X = Cl, б X = Br, IV в X = OH

Количество аномальных продуктов циклизации в этих реакциях сильно зависит от следующих факторов: 1) удельная радиоактивность исходной тиомочевины I; 2) кислотная концентрация; 3) содержание ионов галогена в растворе.

Очевидно, основной причиной такого результата являются эффекты автордиолиза исходной тиомочевины I*, меченной серой-35, приводящие за счет β -распада серы-35 к генерированию эпитиорадикалов, подобных частицам, образующимся при восстановлении гетероциклов IV и V металлами в кислой среде [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткаченко С. Е., Марин А. В., Чурилин В. С., Федосеев В. М. // Тез. докл. XV научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. — Рига, 1979. — С. 131.
2. Федосеев В. М., Чурилин В. С., Малько В. И., Семенов М. Н., Лыс Я. И., Никаноров В. А. // ДАН. — 1974. — Т. 218. — С. 1381.

Институт физиологически активных веществ
РАН, Черноголовка 142432, Россия

Поступило в редакцию 10.11.97

ХГС. — 1998. — № 1. — С. 132

С. Е. Ткаченко, Т. П. Трофимова, В. М. Федосеев