

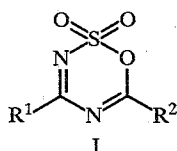
А. А. Мичурин, А. В. Шишулина

4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ 1,2,3,5-ОКСАТИАДИАЗИН-2,2-ДИОКСИДЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

(ОБЗОР)

Проанализированы и систематизированы литературные данные по методам синтеза, особенностям строения и свойствам 4,6-дизамещенных 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксидов.

Возросший интерес к 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксидам (I) обусловлен наличием у них биологической активности, а также доступностью этих гетероциклических соединений [1—5].

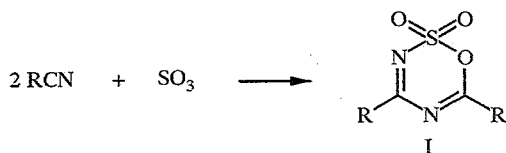


1,2,3,5-Оксатиадиазиновый цикл I представляет собой гетероциклическую систему, обладающую большими синтетическими возможностями и способную конкурентно реагировать с различными соединениями с образованием широкого круга циклических и ациклических гетероатомных продуктов с полезными свойствами.

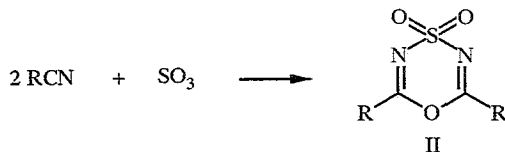
1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Все известные методы синтеза 4,6-дизамещенных 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксидов I основаны на взаимодействии цианогруппы нитрилов и других цианосодержащих соединений (эфиры циановой кислоты, цианамиды) с SO₃ и его связанными формами (комплексы, аддукты).

Впервые диоксиды I были получены Эйтнером насыщением бензонитрила и *n*-толунистрила парами SO₃ [6, 7].

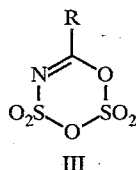


Позднее было установлено, что цианогруппа хлорциана [8], трибром-, дихлор- [9], трихлорацетонитрилов [10], α-гидротетрафторпропионитрила [11] реагирует с SO₃ иначе, с образованием другого типа гетероциклов — 2,6-дизамещенных 1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксидов (II), изомерных гетероциклам I [8—10].



Исследование взаимодействия нитрилов с SO_3 , включая ранние стадии реакции [12—23], позволило прояснить природу этого двойственного поведения цианогруппы в циклоприсоединении с SO_3 и разработать подходы, позволяющие прогнозировать направление реакции, а также обеспечивать ее целенаправленное проведение.

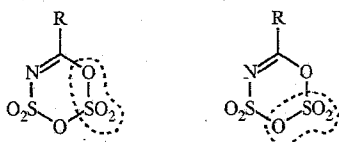
В работах [6—14] показано, что нитрилы реагируют с SO_3 с образованием ряда гетероциклических соединений: 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксидов I, 1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксидов II, 1,3,2,4,5-диоксатиадин-2,2,4,4-тетраоксидов III.



Установлено [9, 12, 19, 20, 23], что образование соединения III в системе нитрил— SO_3 является общей и характерной для нитрилов реакций. Гетероциклы III получены из ароматических, алициклических, в том числе ненасыщенных, а также галогенозамещенных нитрилов [9, 17, 19, 20, 24]. Молекулярная структура трех типичных представителей тетраоксидов III ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, CCl_3) доказана рентгеноструктурным анализом [19].

Кинетическими и спектроскопическими исследованиями установлено наличие в системе нитрил— SO_3 донорно-акцепторных комплексов $\text{RCN} \cdot \text{SO}_3$ и участие их в образовании азинов III [17, 25]. Показано, что структура комплексов зависит от природы заместителя R в нитриле [12, 17, 25].

Циклические аддукты III легко реагируют с нитрилами и другими нуклеофильно активными соединениями [14, 16, 21—23]. Эти реакции в зависимости от электронных свойств заместителей R протекают по двум направлениям: реакции, в которых разрывается связь C—O в цикле III, и реакции с сохранением указанной связи. В конечном итоге это сопряжено с отщеплением SO_3 в ходе реакции из различных положений в цикле III.

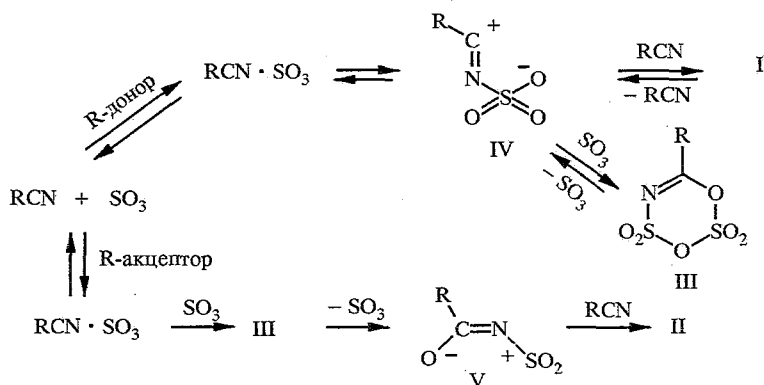


Первое направление характерно для гетероциклов III, имеющих донорные и относительно слабо акцепторные заместители ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, CH_3 , C_2H_5 и др.), второе — для тетраоксидов III, имеющих сильно акцепторные заместители ($\text{R} = 3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, CCl_3 , CBr_3 , CHCl_2 , $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$).

Показано, что гетероциклы III, имеющие донорные заместители, образуют с соответствующими нитрилами 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксиды I, а тетраоксиды III, имеющие сильно акцепторные заместители, дают с нитрилами диоксиды II [16, 18, 20, 26].

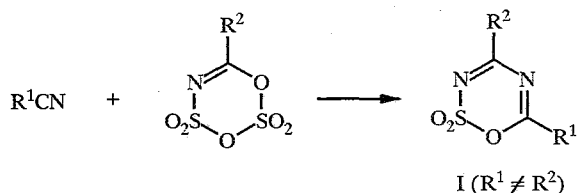
Литературные данные [9, 12, 17, 26] позволяют рассматривать циклические аддукты III как ключевую структуру во взаимодействии нитрилов с SO_3 , определяющую направление реакции в этой системе.

Согласно приведенной схеме, образование изомерных диазинов I и II представляется процессами (4+2)-циклоприсоединения, протекающими с участием различных типов 1,4-диполей (IV, V) и нитрилов в качестве 1,2-диполярофилов. Диполи IV могут генерироваться как из SO_3 и нитрилов, имеющих донорные заместители [10, 27], так и из тетраоксидов III. Генерирование же диполей V осуществляется только из тетраоксидов III, имеющих сильно акцепторные группы.



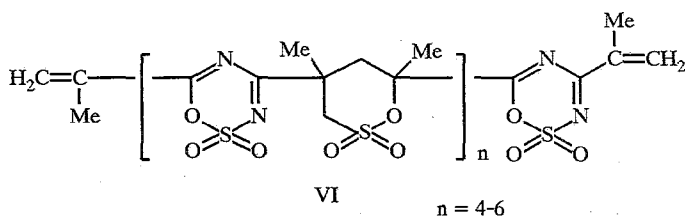
С учетом данных по взаимодействию нитрилов с SO_3 разработаны относительно простые методы синтеза с выходами, близкими к количественному, широкого круга гетероциклических соединений I ($\text{R} = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $m\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и др.) [13, 14]. Для проведения реакции использовались различные растворители (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , SO_2) и широкий температурный диапазон ($-80 \dots -20^\circ\text{C}$) [12].

В работах [17, 18] описаны методы получения диазинов I с различными заместителями R^1 и R^2 . В этом случае в реакции с нитрилами R^1CN ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) использовали тетраоксиды III ($\text{R}^2 = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$).



Наличие в молекуле нитрила ненасыщенных групп (>C=C<), способных как и цианогруппа реагировать с SO_3 , значительно осложняет образование оксатиадiazинового цикла в реакциях этих нитрилов с SO_3 .

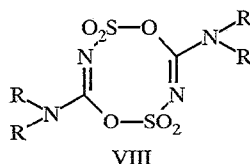
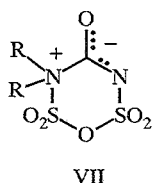
Исследование взаимодействия SO_3 с серией α, β -ненасыщенных нитрилов (акрилонитрил, метакрилонитрил, кротононитрил, β, β -диметилакрилонитрил, 1-циклогексенкарбонитрил) позволило выявить некоторые закономерности влияния природы заместителей на направление конкурирующих реакций и разработать методы получения гетероциклов I с ненасыщенными заместителями ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) [4, 27, 28]. При взаимодействии метакрилонитрила с SO_3 в жидком SO_2 (-20°C) получен диоксид I ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2 = \text{CCH}_3$), наряду с которым выделен олигомер (VI), содержащий чередующиеся оксатиадiazиновые и δ -сультоновые циклы [28].



Аналогично протекает реакция с SO_3 нитрила циклогексенкарбоновой кислоты [27]. В этих же условиях из акрилонитрила и SO_3 получен только соответствующий олигомер типа VI. Нитрилы, имеющие метильные группы в β -положении (кротононитрил и β, β -диметилакрилонитрил), в аналогичных условиях реагируют с SO_3 с участием только связей C=C [27].

Как следует из литературных данных, весьма перспективными в синтетическом плане и по биологической активности [3, 4, 29] являются оксатиадиазиновые системы I, полученные взаимодействием SO_3 и цианидов XCN ($\text{X} = \text{R}_2\text{N}^-, \text{RO}^-, \text{RS}^-$), имеющих p -донорные заместители. Поскольку в указанных цианидах заместитель способен взаимодействовать с SO_3 , вследствие чего его электронные свойства в ходе реакции могут изменяться от донорных до сильно акцепторных, системы $\text{XCN}-\text{SO}_3$ характеризуются большим по сравнению с нитрилами потенциалом химических превращений, включая конкурирующие реакции — образование изомерных гетероциклов I и II, а также процессы, сопровождающиеся миграцией группы X [8, 24, 30, 31].

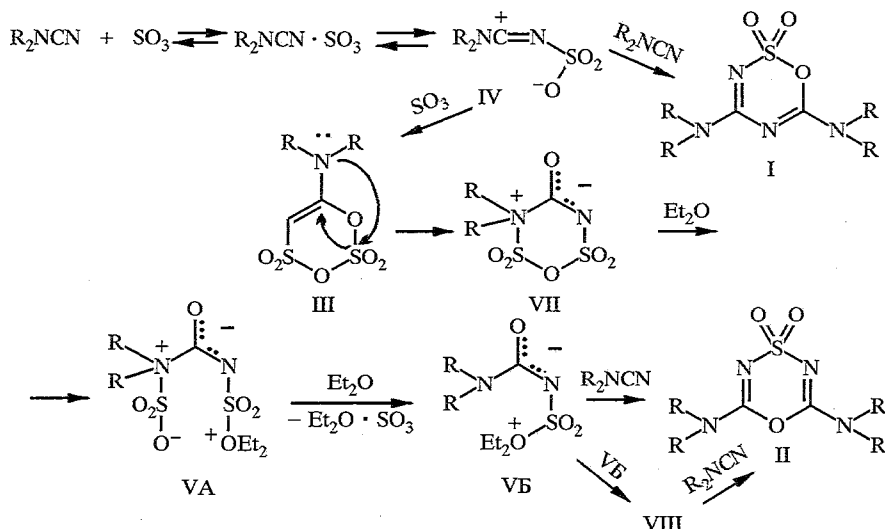
Проведенное недавно исследование взаимодействия цианамидов (диметил-, диэтил-, дибутилцианамиды, N-цианопиперидин, N-цианопирролидин, N-цианоморфолин) с SO_3 показало, что в этой системе наряду с изомерными гетероциклами I, II в зависимости от условий проведения реакции образуются циклические бетаины (VII) и восьмичленные гетероциклические системы — 4,8-дизамещенные 1,5,2,6,3,7-диоксатиадиазоцин-2,2,6,6-тетраоксиды (VIII).



Установлено, что при введении SO_3 в избыток цианамиды (CH_2Cl_2 , -80°C) основным направлением реакции является образование S,S-диоксидов I. Иное направление взаимодействия цианамидов с SO_3 имеет место при изменении соотношения между ними и порядка их смешения. При введении цианамидов в избыток SO_3 в тех же условиях исходные компоненты связываются в аддукты, которые представляют собой, вероятно, циклические бетаины VII. При обработке эфиром последние превращаются в гетероциклы VIII. Строение соединений VIII доказано методом PCA [4], они являются

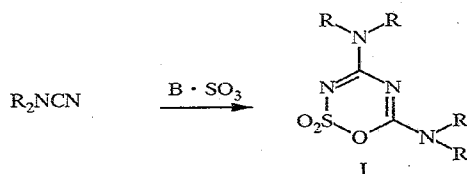
димерами биполярных частиц типа V — сульфониуреидатов $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{N})=\text{N}-\text{SO}_2$,

генерируемых из аддуктов VII. Взаимодействие цианамидов с SO_3 представлено схемой:



Предполагается, что цианамиды с SO_3 образуют комплексы с участием в координировании с SO_3 атома азота цианогруппы, имеющего, согласно данным [32, 33], наибольший заряд. Дальнейшее превращение цвиттер-иона IV зависит от количества взятого в реакцию SO_3 и цианамида. При избытке цианамида реакция завершается образованием гетероцикла I. С избытком SO_3 наряду с цианогруппой в реакции участвует и группа R_2N цианамида. В этом случае предполагается образование циклических аддуктов VII, из которых при действии эфира генерируются сульфониуреидаты типа VA и VB. Последние в реакции с цианамидами дают соединения II, а при димеризации, представляющей собой процесс [4+4]-циклоприсоединения, образуют гетероциклы VIII.

Таким образом, анализ реакции цианамидов с SO_3 [3] показывает, что направленный синтез диазина I возможен при исключении конкурирующего направления реакции взаимодействия SO_3 с группой R_2N цианида. Это достигается путем снижения электрофильной реакционной способности SO_3 благодаря связыванию его основаниями в комплексы. Так, взаимодействием замещенных цианамидов (N-цианопиперидин, N-цианоморфолин, N-цианопирролидин, диэтил- и диметилцианамиды) с комплексами $\text{B} \cdot \text{SO}_3$ ($\text{B} = \text{Et}_2\text{O}$, Py) в метиленхлориде или SO_2 (-80°C и выше) с высокими выходами получены соответствующие 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксиды I [3].



Недавно [2] разработан весьма простой и эффективный метод получения ранее недоступных соединений I, имеющих одновременно сильно акцепторную ($\text{R}^1 = \text{CCl}_3$) и донорные ($\text{R}^2 = \text{NR}_2$) группы, взаимодействием цианамидов с системой тетраоксид III ($\text{R} = \text{CCl}_3$) —пиридин. Поскольку указанная система является источником биполярных частиц V ($\text{R} = \text{CCl}_3$) [4] и реагирует с цианосодержащими соединениями с образованием гетероциклов II, было неожиданным получение в этих условиях из SO_3 и цианамидов гетероциклов другого типа — 1,2,3,5-оксатиадиазин I. По-видимому, превращение цвиттер-ионов V в гетероцикл I включает нуклеофильную атаку цианогруппой электронодефицитного углеродного атома частицы V с образованием интермедиата X через переходное состояние IX.

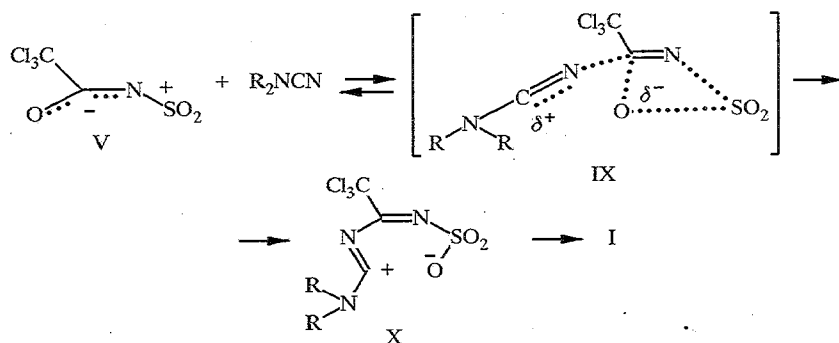


Схема же, включающая участие в этой реакции 1,4-диполей типа IV [34], маловероятна.

Проведенный анализ взаимодействия нитрилов и цианамидов с SO_3 позволяет более достоверно интерпретировать имеющиеся в литературе данные по реакциям эфиров циановой кислоты и других цианидов с SO_3 и прогнозировать направления превращений в этих и других аналогичных системах. Противоречивые данные о природе продуктов взаимодействия

эфиров циановой кислоты с SO_3 , а именно образование соединений I в одних работах [35] и II — в других [35, 36], можно объяснить тем, что в этой системе так же, как и в реакциях цианамидов с SO_3 , образуется смесь изомерных продуктов I и II.

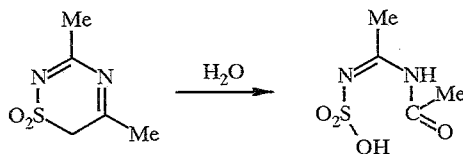
2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

Строение 1,2,3,5-оксатиадазин-2,2-диоксидов I доказано данными ПМР и ИК спектроскопии [3, 13, 14], масс-спектрометрии [37] и химическими превращениями [6, 27, 28]. Молекулярная структура, одного из представителей этого класса гетероциклов I, $\text{R}^1 = \text{CCl}_3$, $\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_2)_5$, установлена методом РСА [30].

При рассмотрении особенностей строения диазинов I важным моментом является оценка влияния природы заместителей R^1 и R^2 на изменения структурных и электронных характеристик и в конечном итоге на устойчивость цикла и направление его реагирования (разрыв тех или иных связей в цикле I). Специальные исследования, в том числе с использованием квантово-химических расчетов и РСА, в этом направлении не проводились.

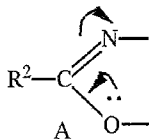
Анализ литературных данных показывает, что устойчивость 1,2,3,5-оксатиадазинового цикла I существенно зависит от природы заместителей R^1 и R^2 , в большей степени от R^2 . По данным этих исследований можно судить о возможности или невозможности получения 1,2,3,5-оксатиадазин-2,2-диоксидов, а также о наиболее вероятных путях раскрытия цикла I. Относительно стабильными являются гетероциклы I, имеющие как одинаковые ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) арильные (C_6H_5 , $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$), ненасыщенные ($\text{CH}_2=\text{CCH}_3$, 1-циклогексенил), p -донорные (NMe_2 , NEt_2 , пиперидино, морфолино), так и различные ($\text{R}^1 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{NMe}_2$, NEt_2 , пиперидино, морфолино) заместители. Стабильность цикла I сохраняется и при наличии заместителей R^1 и R^2 , различающихся по электронным свойствам в широком диапазоне от сильно акцепторных ($\text{R}^1 = \text{CCl}_3$) до сильно донорных ($\text{R}^2 = \text{NMe}_2$, NEt_2 , пиперидино, морфолино).

Из гетероциклов I, имеющих алкильные заместители, получены лишь соединения ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) с объемными *трет*-бутильными группами. Гетероцикл I ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) является настолько неустойчивым, что при выделении из реакционной смеси легко гидролизуетсся в N-ацетил-N'-сульфоацетамидин [7].



Циклы I с сильно акцепторными заместителями R^2 вообще не получены.

Стабильность цикла I зависит от многих факторов, в том числе от состояния связи $\text{C}-\text{O}$, электрофильности атомов $\text{C}(6)$ и доступности их при атаке нуклеофильными реагентами, например водой. Связь $\text{C}-\text{O}$ может быть стабилизирована резонансом (p , π -сдвиг) при условии, что фрагмент (A) в цикле I плоский.



Этому благоприятствуют π - и p -донорные заместители R^1 . Последние также способствуют снижению электрофильной реакционной способности атомов $\text{C}(6)$. Объемные группы $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ препятствуют доступу к этим центрам

нуклеофильных реагентов, тем самым обеспечивая стабильность гетероциклов I.

Изменение природы заместителей R^1 , R^2 обуславливает и изменение направления реагирования циклов I. Так, при замене донорных заместителей R^1 на сильно акцепторные разрывается не C—O, а S—O связь цикла [2]. Это хорошо согласуется с данными РСА [30], из которых следует, что в циклах такого типа I ($R^1 = CCl_3$, $R^2 =$ пиперидино) S—O связь (1,632 Å) значительно длиннее аналогичной связи (1,610 Å) в циклическом тримере SO_3 [38].

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАГИРОВАНИЯ

Химическое поведение 1,2,3,5-оксатиадазин-2,2-диоксидов определяется прежде всего присутствием фрагмента SO_3 в цикле и наличием нескольких электронодефицитных реакционных центров ($C_{(4)}$, $C_{(6)}$, S), способных конкурентно взаимодействовать с нуклеофильными реагентами.

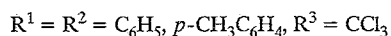
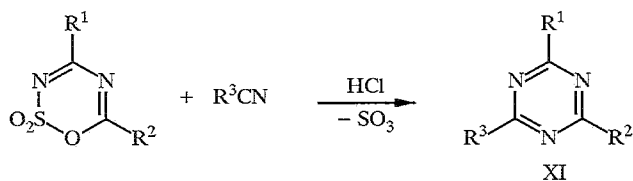
В настоящем обзоре известные реакции гетероциклов I систематизированы с учетом разрыва определенных связей в гетероцикле I:

- реакции замещения фрагмента SO_3 (разрыв S—N и C—O связей);
- реакции, протекающие с разрывом C—O связи;
- реакции, протекающие с разрывом S—O связи.

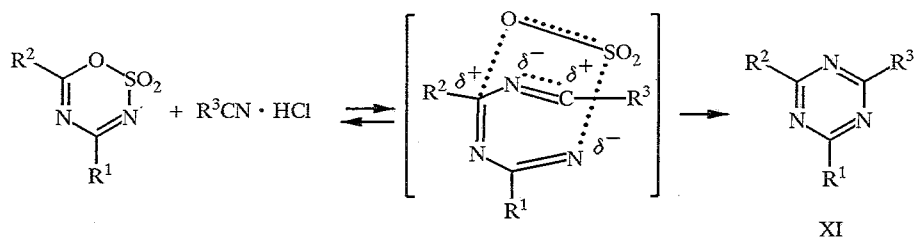
3.1. Замещение фрагмента SO_3 в цикле

3.1.1. Образование 1,3,5-триазинов

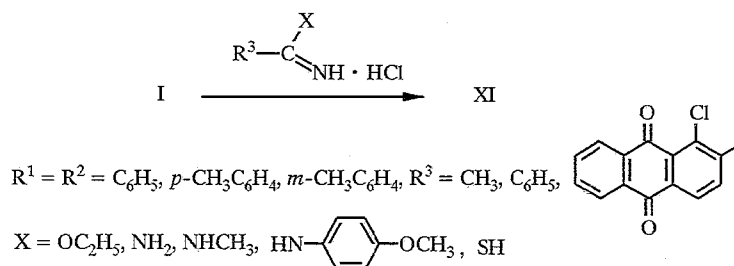
Интересным и перспективным направлением реагирования соединений I является превращение их в симметричные триазины. Показано, что при нагревании с нитрилами в присутствии HCl гетероциклы I легко превращаются в триазины (XI) [3, 39].



Взаимодействие гетероциклов I с нитрилами и другими $C \equiv N$ -содержащими соединениями рассматривается как процесс [4+2]-циклоприсоединения, в котором оксатиадазиндиоксид I выполняет роль 1,4-диполя, а реагент — 1,2-диполярофила.

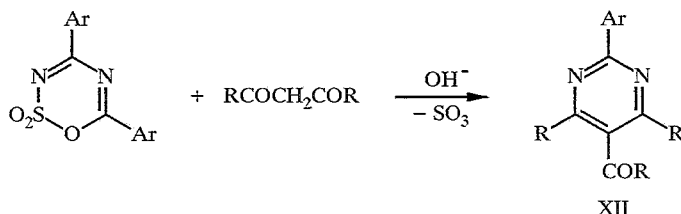


Образование триазинов XI наблюдается также при взаимодействии оксатиадiazиндиоксидов I с гидрохлоридами иминоэфиров, амидинов, амидов [41]. Эти реакции можно использовать для получения триазинов XI как с одинаковыми ($R^1 = R^2 = R^3$), так и с различными ($R^1 = R^2 \neq R^3$) заместителями.

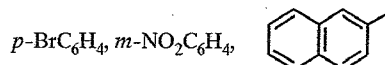
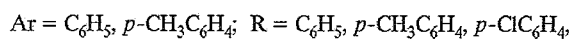
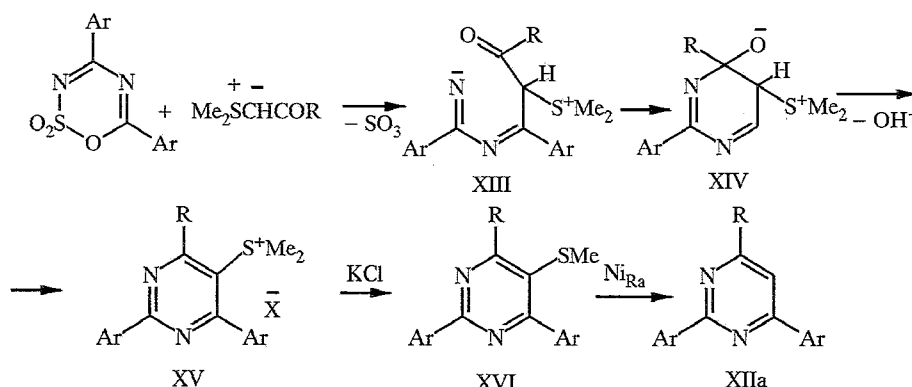


3.1.2. Образование пиримидинов

Важным в синтетическом плане направлением реакции оксатиазино-вых циклов I является превращение их в пиримидиновые системы (XII). Показано, что эти реакции легко протекают при взаимодействии гетероцикла I с 1,3-дикарбонильными соединениями в присутствии основания [39].



Для получения пиримидиновых систем из гетероциклов I с успехом применяются стабилизированные карбонильной группой сульфониевые илиды [3, 39]. Предполагается, что реакция протекает по схеме:

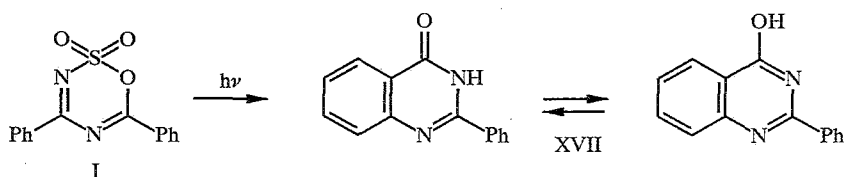


Авторы работы [39] полагают, что реакция включает нуклеофильную атаку илидом углеродного атома C(6) гетероцикла I и элиминирование SO_3 с образованием интермедиатов (XIII и XIV), которые легко в присутствии

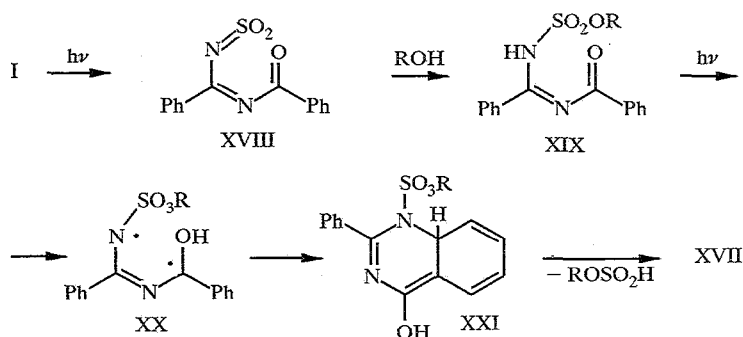
основания превращаются в сульфониевую соль пириимидина (XV). Последняя при нагревании в растворе KCl дает метилтиопириимидины (XVI). Восстановительная десульфуризацией сульфидов XVI с помощью никеля Ренея получены пириимидины XII.

3.1.3. Образование хиназолинов

Интересное фотохимическое превращение дифенилзамещенного соединения I ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) в 2-фенил-4(3H)-хиназолинон (XVII) осуществили авторы работы [40]. В рециклизации 1,2,3,5-оксатиадiazинового цикла I в бензопириимидиновый участвует фенильный заместитель гетероцикла I.

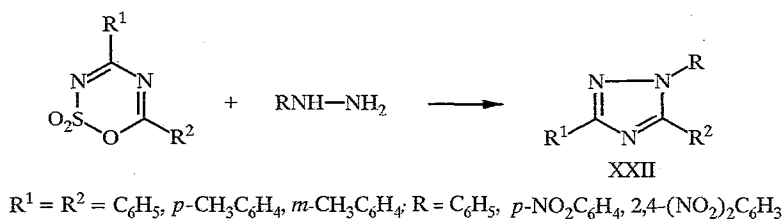


Реакция протекает в присутствии спирта. Предложенная схема включает раскрытие цикла I (разрыв S—O связи) с образованием интермедиата (XVIII) и далее при действии спирта — аминсульфоната (XIX). На следующей стадии образуется бирадикал (XX), который превращается в бициклическую систему (XXI). При отщеплении алкилсульфоната от XXI, последний превращается в хиназолин XVII.



3.1.4. Образование 1,2,4-триазолов

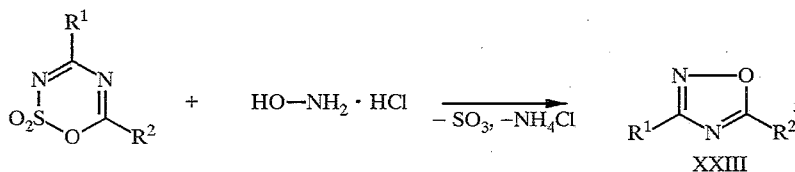
Соединения I относительно легко превращаются в пятичленные гетероциклы. Так, при взаимодействии гетероциклов I с гидразинами получены с высокими выходами 1,2,4-триазолы (XXII) [41, 42].



Аналогичные продукты XXII с соответствующими заместителями R образуются при взаимодействии тех же гетероциклов I с семикарбазидом, бензгидразидом, амингуанидином и тиосемикарбазидом [39].

3.1.5. Образование 1,2,4-оксадиазолов

1,2,3,5-Оксатиадазин-2,2-диоксиды I при нагревании с гидрохлоридом гидроксилamina превращаются в 1,2,4-оксадиазолы (XXIII) [39]. Эта легко реализуемая реакция может быть использована как способ получения 1,2,4-оксадиазолов с высокими выходами [39].

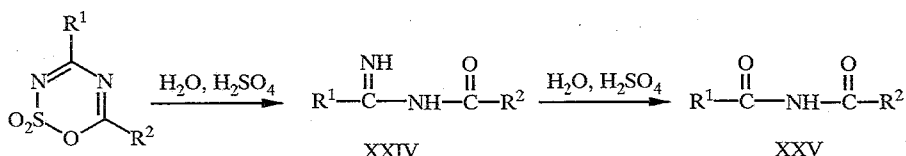


3.2. Реакции, протекающие с разрывом C—O связи

3.2.1. Гидролиз

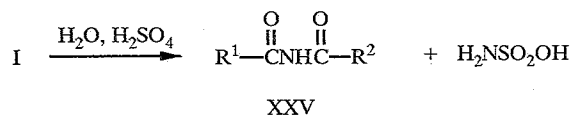
1,2,3,5-Оксатиадазин-2,2-диоксиды легко реагируют с водой в кислой среде с образованием, в зависимости от природы заместителей (R^1 , R^2) в гетероцикле I и условий, N-ациламидинов (XXIV) или ациламидов (XXV).

Показано [6, 7], что при гидролизе (0...20 °C) диоксидов I ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) получены с высокими выходами амидины XXIV, которые далее превращаются в соответствующие амиды XXV.



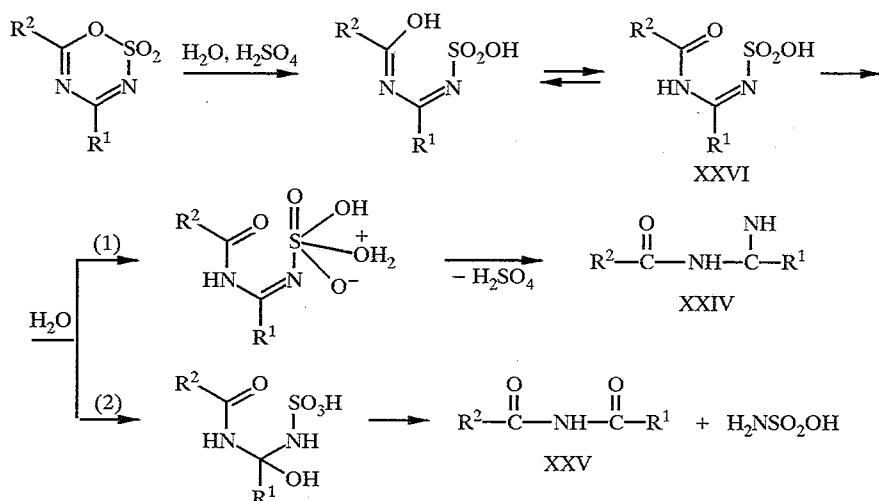
В аналогичных условиях из соединений I ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) амидины XXIV не выделены, а получены амиды XXV [13].

При гидролизе гетероциклов I, имеющих ненасыщенные заместители ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2=\text{CCH}_3$ -, 1-циклогексенил), из реакционных смесей выделены соответствующие ациламиды XXV и сульфаминовая кислота [21].



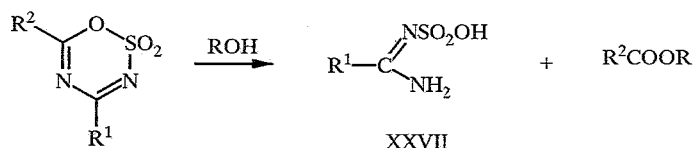
По некоторым данным [6, 7, 17, 27], гидролиз является многостадийным процессом и протекает по схеме, представленной на с. 1192.

При атаке нуклеофилом (вода) атома углерода $\text{C}_{(6)}$ разрывается связь C—O в цикле I и образуется N-ацил-N'-сульфоамидин (XXVI). Гидролиз последнего в зависимости от природы R^1 и R^2 может протекать по двум направлениям с участием атомов $\text{C}_{(6)}$ и S. В первом случае (направление 1) реакция завершается образованием амидинов XXIV и серной кислоты, во втором (направление 2) — амидов XXV и сульфаминовой кислоты.



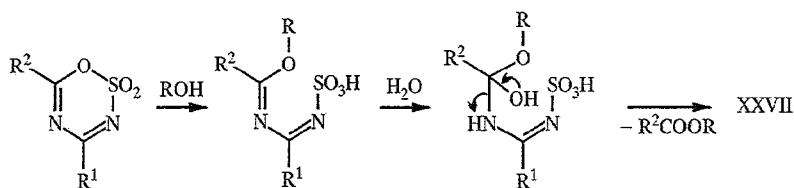
3.2.2. Алкоголиз

При взаимодействии диоксидов I ($R^1 = R^2 = C_6H_5$, $n\text{-}CH_3C_6H_4$) со спиртом в бензоле в присутствии небольшого количества воды получены N-сульфоамидины (XXVII) и сложные эфиры [6, 7, 17].



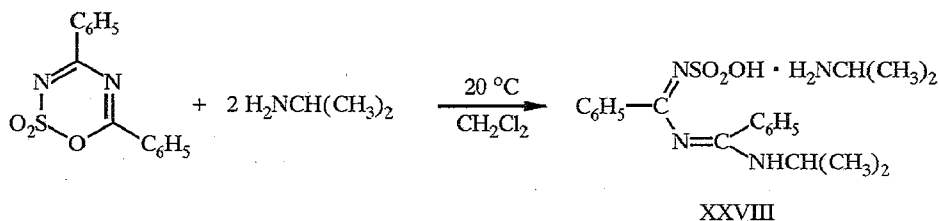
Аналогичное превращение осуществлено с использованием диоксида I ($R^1 = R^2 = CH_2=CCH_3$) и метанола. Реакция легко протекает при комнатной температуре с выходами, близкими к количественному, и является удобным способом получения мономеров — N-сульфоамидинов метакрилового ряда [28].

Алкоголиз, по-видимому, протекает по следующей схеме:

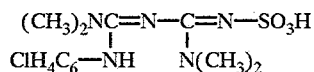


3.2.3. Аминолиз

Цикл соединений I легко реагирует с аминами (разрыв C—O связи). Так, при смешении гетероцикла I ($R^1 = R^2 = C_6H_5$) с изопропиламином при комнатной температуре с высоким выходом получена соответствующая соль 1,3-дифенил-1-изопропиламинодидимидосульфоновой кислоты (XXVIII) [40].



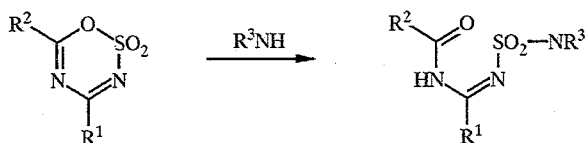
Аналогично при 40 °С протекает реакция соединения I ($R^1 = R^2 = N(CH_3)_2$) с *n*-хлоранилином с образованием 1,1,4,4-тетраметил-2-(4-хлорфенил)бигуанидо-5-сульфоновой кислоты [29].



3.3. Реакции, протекающие с разрывом S—O связи

3.3.1. Взаимодействие с аминами

Недавно [3] установлено, что гетероциклы I, имеющие в качестве заместителей аминогруппы, при действии аммиака и аминов легко (CH_2Cl_2 , -60 °С и выше) превращаются в сульфониламидины (XXIX) и сульфонилгуанидины (XXX).



XXIX, XXX

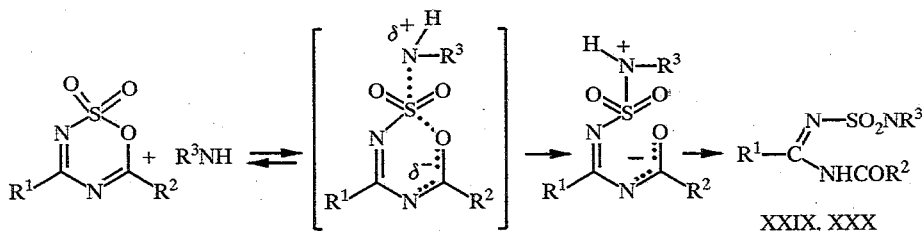
XXIX $R^1 = CCl_3$, $R^2 = (CH_2)_5N$, $R^3 = (CH_2)_5$; $R^1 = CCl_3$, $R^2 = (CH_2)_5N$, $R^3 = H_2$;

$R^1 = CCl_3$, $R^2 = (C_2H_5)_2N$, $R^3 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$; $R^1 = CCl_3$, $R^2 = (C_2H_5)_2N$, $R^3 = (CH_3)_2$.

XXX $R^1 = R^2 = (CH_2)_3N$, $R^3 = (CH_2)_5$; $R^1 = R^2 = (CH_2)_5N$, $R^3 = (C_2H_5)_2$

Реакция указанных соединений I протекает с разрывом S—O связи. Наличие в оксатиадиазиновом цикле I нескольких электронодефицитных центров (атомы C(6) и S) обуславливает конкуренцию нуклеофильных реагентов в реакциях.

Сильно донорная группа $R_2\dot{N}$ в значительной мере снижает электрофильность атома C(6), и в этом случае более предпочтительным становится взаимодействие нуклеофильного реагента с атомом серы. Наличие сильной электроноакцепторной группы CCl_3 , связанной с атомом C(4), благоприятствует этому направлению реакции, протекающему по вероятной схеме:



XXIX, XXX

Данные обзора свидетельствуют о важности и перспективности 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксидов и дают возможность прогнозировать пути дальнейшего изучения этих соединений. Можно полагать, что

исследования в этом направлении позволят не только раскрыть потенциальные возможности 1,2,3,5-оксатиадазин-2,2-диоксидов, но и откроют доступ к новым подобным типам гетероциклических систем, что дает возможность создать на их основе простые методы получения ранее недоступных гетероатомных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. — М.: Химия, 1972. — 446 с.
2. Шишулина А. В., Мичурин А. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. — 1993. — Т. 36, № 7. — С. 5.
3. Магдесиева Н. Н., Сергеева Т. А. // ХГС. — 1990. — № 2. — С. 147.
4. Шишулина А. В., Мичурин А. А., Чернов А. Н., Верин И. А. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 2019.
5. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. — М.: Химия, 1985. — 799 с.
6. Eitner P. // Ber. — 1892. — Bd 25. — S. 461.
7. Eitner P. // Ber. — 1893. — Bd 26. — S. 2833.
8. Graf R. // Chem. Ber. — 1956. — Bd 89. — S. 1071.
9. Мичурин А. А., Сивенков Е. А., Зильберман Е. Н. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. — 1969. — Т. 12, № 11. — С. 1534.
10. Huisgen R. // Z. Chem. — 1968. — Bd 8. — S. 290.
11. Актаев Н. П., Пашин В. А., Сокольский Г. А. // ЖОрХ. — 1974. — Т. 10. — С. 1428.
12. Мичурин А. А., Краснов В. Л., Бодриков И. В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. — 1977. — Т. 20, № 12. — С. 1747.
13. Мичурин А. А., Краснов В. Л., Бодриков И. В. // ЖОрХ. — 1975. — Т. 11. — С. 2448.
14. Бодриков И. В., Мичурин А. А., Краснов В. Л. // ЖОрХ. — 1975. — Т. 11. — С. 2217.
15. Бодриков И. В., Живодеров А. В., Чернов А. Н., Мичурин А. А., Чумаков Л. И. // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22. — С. 75.
16. Мичурин А. А., Ляндаев Е. А., Бодриков И. В. // ЖОрХ. — 1977. — Т. 13. — С. 222.
17. Мичурин А. А., Краснов В. Л., Бодриков И. В. // ЖОрХ. — 1977. — Т. 13. — С. 432.
18. Мичурин А. А., Краснов В. Л., Бодриков И. В., Москвин А. М. // ЖОрХ. — 1977. — Т. 13. — С. 2029.
19. Бельский В. К., Мичурин А. А., Живодеров А. В., Бодриков И. В. // ДАН. — 1983. — Т. 268. — С. 1399.
20. Мичурин А. А., Бельский В. К., Живодеров А. В., Бодриков И. В. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20. — С. 2053.
21. Belski V. K., Bodrikow I. V., Michurin A. A., Chumakowa L. T., Zhivoderow A. V. // Tetrah. Lett. — 1985. — Vol. 26. — P. 5689.
22. Титова О. М., Бельский В. К., Мичурин А. А., Бодриков И. В. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 670.
23. Мичурин А. А., Бодриков И. В., Бельский В. К., Титова О. М., Живодеров А. В. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 1978.
24. Мичурин А. А., Шишулина А. В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. — 1993. — Т. 36, № 11. — С. 3.
25. Бодриков И. В., Сергеев Г. Б., Мичурин А. А., Краснов В. Л., Смирнов В. В. // ДАН. — 1976. — Т. 227. — С. 863.
26. Бодриков И. В., Ляндаев Е. А., Мичурин А. А. // ЖОрХ. — 1977. — Т. 13. — С. 1965.
27. Зильберман Е. Н., Сивенков Е. А., Мичурин А. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. — 1971. — Т. 14, № 10. — С. 1544.
28. Зильберман Е. Н., Сивенков Е. А., Мичурин А. А. // Высокомолекул. соед. — 1969. — Т. 11. — С. 714.
29. Fischer E., Moller K., Rembarz G. // Z. Chem. — 1977. — Bd 17. — S. 2019.
30. Мичурин А. А., Чернов А. Н., Шишулина А. В., Верин И. А. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 881.
31. Мичурин А. А., Шишулина А. В., Чернов А. Н., Верин И. А. // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28. — С. 1756.
32. Stafast H., Bock H. // Chem. Ber. — 1974. — Bd 107. — S. 1882.
33. Jochems I. C., Abu-El-Halawa R., Zsolnsi L., Guttner G. // Chem. Ber. — 1984. — Bd 117. — S. 1161.
34. Некрасов Д. Д. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1155.
35. Crigat E., Moller K., Rembarz G. // Z. Chem. — 1977. — Bd 17. — S. 222.
36. Martin D., Weise A. // Ber. — 1967. — Bd 100. — S. 3736.
37. Jones I. C., Paisley H. M. // J. Chem. Soc. D. — 1967. — P. 128.

38. Картмелл Э., Фоулс Г. В. А. Валентность и строение молекул. — М.: Химия, 1979. — 188 с.
39. Ueda Sh., Hayashi Y., Oda R. // Tetrah. Lett. — 1969. — N 56. — P. 4967.
40. Eaton D. F., Smart B. E. // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44. — P. 4435.
41. Weidinger H., Kranz J. // Chem. Ber. — 1963. — Bd 96. — S. 2070.
42. Пат. 1135477 ФРГ / H. Weidinger, J. Kranz // С. А. — 1963. — Vol. 58. — 1480.

Нижегородский государственный
технический университет,
Нижний Новгород 603024

Поступило в редакцию 27.05.96
