

М. В. Вовк, И. Г. Крайникова, В. И. Дорохов

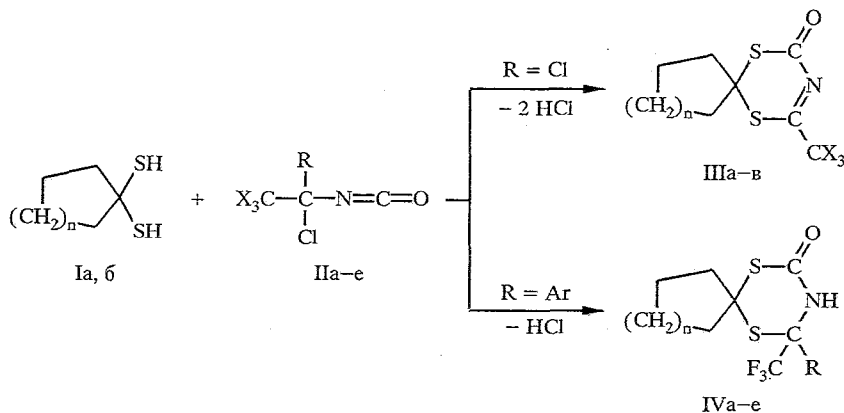
СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МАСС-СПЕКТРЫ  
2-ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ-1,3,5-ДИТИАЗИН-4-ОНОВ  
И ИХ 2,3-ДИГИДРОПРОИЗВОДНЫХ

Предложен метод синтеза 2-тригалогенметил-1,3,5-дитиазинов, основанный на реакции 1,1-дителиолов с 1,1-дихлор- и 1-хлоралкилизотиоцианатами. Изучены термическая стабильность и масс-спектры синтезированных соединений.

Геминальные дителиолы находят широкое применение в синтезе разнообразных гетероциклических соединений [1]. В частности, при реакции 1,1-дителиолов с *N*-гидроксииметилтиоамидами были получены первые представители новой гетероциклической системы — 4*H*-1,3,5-дитиазины [2]. Нами показана перспективность использования циклоконденсации 1,1-дителиолов с 1-функционально замещенными алкилизотиоцианатами [3,4] для получения новых производных 1,3,5-дитиазинов.

Установлено, что дителиолы Ia,б на холоду в бензоле в присутствии органического основания реагируют с 1,1-дихлор-2,2,2-тригалогенэтил-изотиоцианатами IIa,б и с удовлетворительным выходом дают 2-тригалогенметил-1,3,5-дитиазин-4-оны IIIa—в (табл. 1). Их циклическое строение согласуется с данными ИК спектров (табл. 2), в которых имеются полосы поглощения в области 1675...1680 см<sup>-1</sup> (C=O), а для соединения IIIв — также спектра ЯМР <sup>19</sup>F, который содержит синглетный сигнал группы CF<sub>3</sub> в области 72 м. д., что типично для таких групп, связанных с *sp*<sup>2</sup>-гибридизованным атомом С [5]. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C данного соединения наблюдаются сигналы атомов C(4) в области 168,6 м. д. (кв, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 37,8 Гц) и C(6) в области 170,90 м. д.

Взаимодействие дителиолов Ia,б с 1-хлор-2-арил-2,2,2-трифторэтил-изотиоцианатами IIв—е, которое протекает в аналогичных описанном выше условиях, приводит к 2,3-дигидро-2-арил-2-трифторметил-1,3,5-дитиазин-4-онам IVa—е (табл. 1). Их строение доказано при помощи ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F спектров (табл. 2). Отметим, что отсутствие в ИК спектрах полос поглощения тиольных групп и проявление в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F сигналов групп CF<sub>3</sub> в области 74...76 м. д. [6] убедительно подтверждает их циклическую структуру.

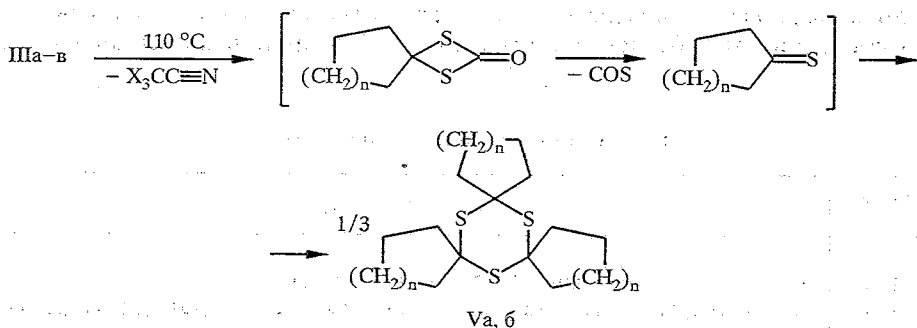


Ia, IIIa, IVa—в n = 1; Ib, IIIб,в, IVг—е n = 2; IIa, IIIa X = Cl; IIб—е, IIIб,в X = F; IIa,б, IVa R = Cl; IIв, IVг R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IIг, IVд R = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; IIд, IVб,в,е R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; IIе R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Свойства соединений IIIa—в, IVa—е

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T <sub>пл.</sub> , °C	Выход, %
		Hal	N	S		
IIIa	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	35,08	4,62	21,21	59...60	45
		34,91	4,60	21,01		
IIIб	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	33,32	4,53	20,27	65...66	52
		33,38	4,40	20,12		
IIIв	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	21,16	5,20	23,81	60...61	47
		21,33	5,49	24,02		
IVa	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	17,32	4,29	19,20	131...132	58
		17,10	4,20	19,23		
IVб	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	16,70	3,86	18,56	108...109	64
		16,41	4,03	18,46		
IVв	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	15,60	3,79	17,48	99...100	52
		15,68	3,86	17,64		
IVг	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	16,54	4,12	18,29	153...154	66
		16,41	4,03	18,46		
IVд	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	—	3,83	17,01	117...118	75
		—	3,67	16,79		
IVe	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	15,43	4,20	17,79	128...129	70
		15,77	3,88	17,74		

Ранее нами была обнаружена способность  $\Delta^3$ -1,5-дитиа-3-аза-2-тригалогенметилбензоциклононанов [7] и 2-тригалогенметил-1,5,3-бенздитиазепинов [8] к легкому термическому трансаннелярному сужению цикла с генерацией изоцианатной группы за счет внутримолекулярного сдвига тиогруппы в эндоциклическом азааллильном фрагменте. Дитиазины IIIa—в являются шестичленными аналогами таких гетероциклических систем, и поэтому представлялось важным изучение возможных путей их термических превращений. Найдено, что соединения IIIa—в действительно являются термически лабильными и при двухчасовом кипячении в толуоле легко подвергаются деструкции с выбросом тригалогенацетонитрила и серооксида углерода и образованием циклоалкантионов, которые в условиях реакции легко тримеризуются в тритианы Va,б. Наблюдаемый процесс, очевидно, также связан со сдвигом тиогруппы во внутрициклической азааллильной системе, однако не к атому C(4), как в случаях [7, 8], а к атому C(6), что приводит к элиминированию на первой стадии тригалогенацетонитрила, а затем и серооксида углерода.



V. a n=1; б n=2

ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  спектры соединений IIIa—в, IVa—е

Соединение	ИК спектр (KBr), $\text{cm}^{-1}$		Спектры ЯМР, $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , м. д.	
	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$
IIIa	—	1670	2,14...1,55 (8H, м, $\text{CH}_2$ )	—
IIIб	—	1675	2,09...1,48 (10H, м, $\text{CH}_2$ )	—
IIIв*	—	1680	2,08...1,49 (10H, м, $\text{CH}_2$ )	72,3
IVa	3275, 3165	1645	9,04 (1H, с, NH), 7,72...7,44 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2,17...1,59 (8H, м, $\text{CH}_2$ )	75,3
IVб	3270, 3170	1645	8,94 (1H, с, NH), 7,58...7,25 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,30 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2,12...1,61 (8H, м, $\text{CH}_2$ )	76,2
IVв	3270, 3160	1650	8,94 (1H, с, NH), 7,62...6,97 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3,78 (3H, с, CHO), 2,12...1,61 (8H, м, $\text{CH}_2$ )	74,5
IVг	3270, 3160	1645	9,05 (1H, с, NH), 7,58...7,04 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2,01...1,32 (10H, м, $\text{CH}_2$ )	76,3
IVд	3265, 3160	1640	9,08 (1H, с, NH), 7,58...7,33 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1,99...1,32 (10H, м, $\text{CH}_2$ )	76,2
IVе	3270, 3175	1640	9,01 (1H, с, NH), 7,40...7,03 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,21 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 1,91...1,23 (10H, м, $\text{CH}_2$ )	76,2

\* Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 21,72, 24,45, 39,37, 60,60 ( $\text{CH}_2$ ), 117,30 ( $\text{CF}_3$ , кв,  $^1J_{\text{C-F}} = 280,6$  Гц), 168,68 ( $\text{C}_{(4)}$ , кв,  $^2J_{\text{C-F}} = 37,8$  Гц), 170,90 ( $\text{C}_{(6)}$ ).

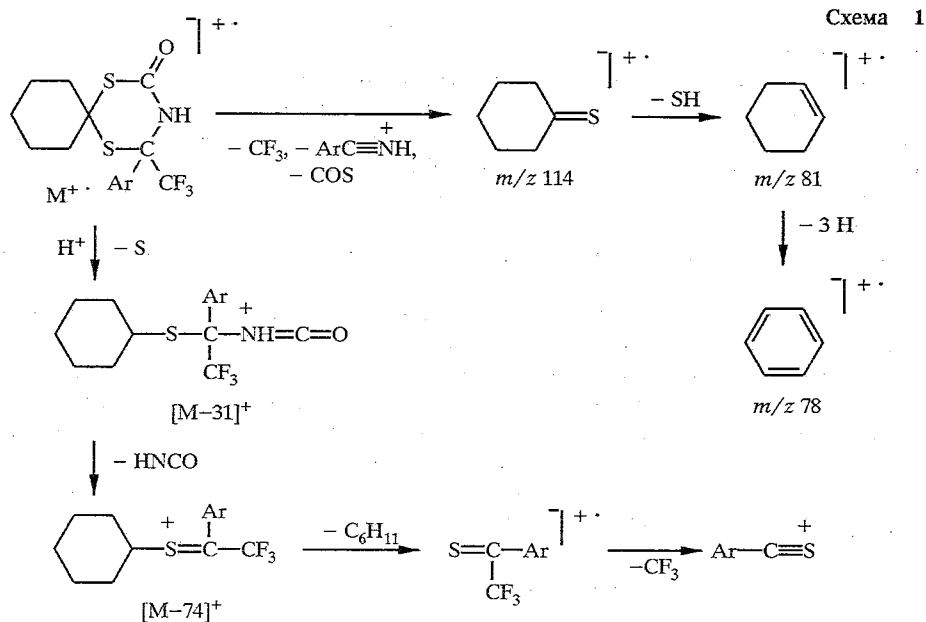
В свою очередь отсутствие в молекулах 2,3-дигидро-1,3,5-дитиазинов IVa—е азааллильных фрагментов сказывается на значительном повышении их термической устойчивости и они ни в указанном температурном режиме, ни при более высоких температурах (140 °C) не подвергаются заметным структурным изменениям.

Отличие в структуре гетероциклического фрагмента 1,3,5-дитиазинов III и IV сказывается не только на их термических превращениях, но и на поведении под действием электронного удара. Масс-спектры изученных с этой целью соединений IIIв и IVг—е приведены в табл. 3. Они характеризуются пиками молекулярных ионов ( $\text{M}^+$ ) малой интенсивности (от 1% для IIIв до 5% для IVд). Последующая фрагментация  $\text{M}^+$  соединений IIIв и IVг—е реализуется различными путями. Для соединений IVг—е (схема 1) она может быть представлена двумя направлениями, из которых первое является предпочтительным, поскольку содержит максимально интенсивные пики с  $m/z$  114, которые можно отнести к ионам циклогексантиона. Их образование, наиболее вероятно, обусловлено последовательным выбросом группы  $\text{CF}_3$  [10], катиона  $\text{ArC}\equiv\text{N}^+\text{H}$  ( $m/z$  соответственно 104, 138, 118) и молекулы  $\text{COS}$  [11]. Потеря катионом циклогексантиона группы  $\text{SH}$  [12] и атомов водорода приводит к его ароматизации. Второе направление фрагментации  $\text{M}^+$  обусловлено предварительной протонизацией дитиазино-

Таблица 3

## Масс-спектры соединений IIIв и IVг—е

Соединение	$m/z$ ( $I$ , % от $I_{\text{max}}$ )
IIIв	80 (16), 81 (56), 104 (100), 155 (7), 187 (1), 269 (1)
IVг	78 (27), 81 (52), 104 (7), 114 (100), 121 (23), 190 (14), 273 (14), 316 (1), 347 (3)
IVд	78 (3), 81 (50), 114 (100), 138 (7), 155 (14), 224 (5), 307 (3), 350 (2), 381 (2)
IVе	78 (12), 81 (45), 114 (100), 118 (10), 135 (18), 204 (29), 287 (2), 330 (6), 361 (5)



вого кольца и сопровождается последовательным выбросом атома серы [13], молекулы HNCО [14] с образованием катионов с  $[M-31]^+$  и  $[M-74]^+$ , а также ионов тиокетонов  $S=C(Ar)CF_3^+$  ( $m/z$  соответственно 273, 307, 287), которые элиминируют группу  $CF_3$  и превращаются в катионы  $S^+ \equiv C-Ar$  ( $m/z$  соответственно 190, 224, 204).

Для молекулярного иона дитиазина IIIв ( $m/z$  269) (схема 2) характерным является разрыв системы связей  $S-C-S$  с образованием циклогексадиен карбокатиона ( $m/z$  81), который дегидрируется в циклогексадиен ( $m/z$  80), и неустойчивых катионов 1,2,4-дитиазола ( $m/z$  187). Последовательное элиминирование атомов серы и фтора сопровождается образованием неустойчивого иона ( $m/z$  155) и более стабильного катиона ( $m/z$  104).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{19}F$  измерены на спектрометре Gemini-200 фирмы Varian, внутренний стандарт соответственно ГМДС, ТМС и  $CFCl_3$ . ИК спектры записаны на приборе UR-20. Масс-спектры получены на приборе MS-1302 с использованием системы прямого введения образца в

ионный источник; энергия ионизации 70 эВ, ток эмиссии 50 мкА, температура ионного источника и подогрева образцов 80 °С.

Данные элементного анализа (см. табл. 1) соответствуют вычисленным.

6,6-Тетра(пента)метилен-2-тригалогенметил-1,3,5-дитиазин-4-оны (IIIa—в), 2,3-дигидро-6,6-тетра(пента)метилен-2-арил-2-трифторметил-1,3,5-дитиазин-4-оны (IVa—е). К раствору 5 ммоль изоцианата IIa—е в 30 мл бензола добавляют 5 ммоль дитиола Ia,б, а затем при перемешивании раствор 0,01 моль (для изоцианата Ia,б) или 5 ммоль (для изоцианата IIв—е) триэтиламина в 10 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают 3 ч, фильтруют, фильтрат упаривают. Вещества IIIa—в и IVв очищают кристаллизацией из гексана, остальные — из смеси гексан—бензол.

Термолиз 6,6-тетра(пента)метилен-2-тригалогенметил-1,3,5-дитиазин-4-онов (IIIa—в). Раствор 3 моль соединения IIIa—в в 10 мл толуола кипятят 2 ч, барботируя в случае соединения IIIв выделяющиеся газообразные продукты в 5 мл метанола, содержащего каталитическое количество метилата натрия. Растворитель упаривают, остаток очищают кристаллизацией из метанола. Получают 0,1 г (34%) 2,2,4,4,6,6-трис(тетраметилен)-1,3,5-тритиана с  $T_{пл}$  96...97 °С, 0,12...0,14 г (35...41%) 2,2,4,4,6,6-трис(пентаметилен)-1,3,5-тритиана с  $T_{пл}$  99...101 °С, что согласуется с данными [9]. Хроматографическим анализом в метанольном растворе идентифицирован метиловый эфир трифториминоуксусной кислоты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваль И. В. // Успехи химии. — 1993. — Т. 62, № 4. — С. 813.
2. Giordano C., Belli A. // Synthesis. — 1977. — N 3. — P. 193.
3. Gorbatenko V. I., Samarai L. I. // Synthesis. — 1980. — N 2. — P. 85.
4. Самарай Л. И., Горбатенко В. И., Вовк М. В. // Укр. хим. журн. — 1989. — Т. 55. — С. 966.
5. Самарай Л. И., Бойко В. И., Герцюк М. Н. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 475.
6. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 2394.
7. Вовк М. В., Бойко В. И., Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. — 1993. — Т. 59. — С. 1081.
8. Вовк М. В., Дорохов В. И., Бойко В. И., Самарай Л. И. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1472.
9. Jentzsch J., Fobian J., Mayer R. // Chem. Ber. — 1962. — Bd 95. — S. 1764.
10. Polmer M. N. // Org. Mass. Spectrom. — 1971. — Vol. 5. — P. 1085.
11. De Jongh D. C., Thomson M. L. // J. Org. Chem. — 1973. — Vol. 38. — P. 1356.
12. Schumann D., Frese E., Schonberg A. // Chem. Ber. — 1969. — Bd 102. — S. 3192.
13. Calder J. C. // Org. Mass. Spectrom. — 1970. — Vol. 3. — P. 453.
14. Chen P. H. // J. Org. Chem. — 1976. — Vol. 41. — P. 2973.