

А. С. Фисюк

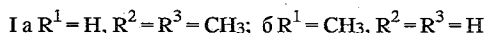
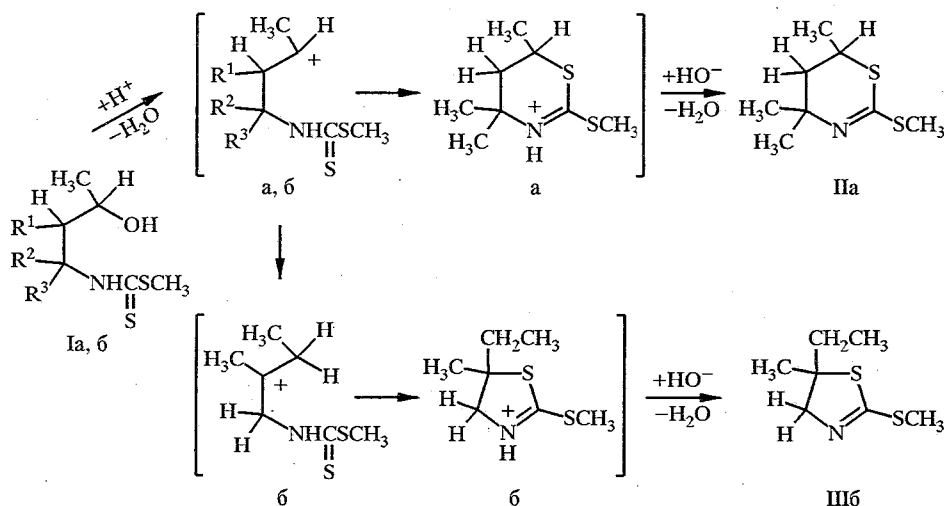
КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ N-3-ГИДРОКСИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТОВ

Изучено взаимодействие N-3-гидроксиалкилдитиокарбаматов с концентрированной серной кислотой и показано, что в зависимости от структуры гидроксиалкильного фрагмента молекулы реакция может приводить к образованию алкилзамещенных 2-метилтио-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазинов или 2-метилтиотиазолинов-2.

Известно, что N-3-гидроксиалкиламида, 2-алкениламида под действием кислот циклизуются в 5,6-дигидро-4Н-1,3-оксазины, оксазолины или их смеси [1, 2]. Циклизация в аналогичных условиях 2-алкенилтиоамидов, -дитиокарбаматов и -тиокарбаматов приводит к производным 1,3-тиазина, тиазолина или смесям этих продуктов [3—5]. Регионаправленность этой реакции зависит в первую очередь от структуры N-гидроксиалкильного или N-алкенильного фрагмента исходного соединения.

Циклизация N-3-гидроксиалкилдитиокарбаматов под действием кислот ранее не изучалась. Для исследования взаимодействия соединений этого ряда с серной кислотой нами по методике работы [6] получены метиловые эфиры N-(2-метил-4-гидроксипентил-2)- и N-(2-метил-3-гидоксибутил-1) дитиокарбаминовых кислот (Ia) и (Iб).

Анализ продуктов взаимодействия дитиокарбамата Ia с концентрированной серной кислотой показал, что реакция протекает региоселективно и приводит к образованию 4,4,6-триметил-2-метилтио-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазина (IIa) с выходом 57,4%. В спектре ПМР соединения IIa присутствуют сигналы протонов метильной группы 6-CH₃ в виде дублета с центром при 1,10, сигнал магнитноэквивалентных метильных групп 4-CH₃ при 1,20 и метилтиогруппы при 2,22 м. д. Сигналы экваториального и аксиального метиленовых протонов проявляются каждый в виде дублета при 1,83 и



1,38 м. д. с общей КССВ ${}^2J = 14$ Гц. Значение КССВ протона при C(6) (${}^3J = 7,0$, ${}^3J = 4,0$, ${}^3J = 12,0$ Гц), мультиплетный сигнал которого присутствует при 3,29 м. д., свидетельствует о экваториальном расположении указанного протона.

Гетероциклизация дитиокарбамата Ib протекает также региоселективно, но с образованием не 5,6-диметил-2-метилтио-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазина, как можно было ожидать, а изомерного ему 5-метил-2-метилтио-5-этилтиазолина IIIб с выходом 57,1%.

В спектре ПМР продукта IIIб присутствует сигнал протонов метильной группы 5-СН₃ при 1,48 м. д., заместителя SCH₃ при 2,49 м. д., а также C₂H₅ при 1,48 (квартет) и 0,98 м. д. (триплет, ${}^3J = 7,0$ Гц). Протоны при C(5) образуют АВ систему (3,91 и 3,85 м. д., ${}^2J = 14$ Гц).

В ИК спектрах соединений IIа и IIIб имеются полосы при 1590 и 1570 см⁻¹, характерные для поглощения C=N связи.

Образование различных продуктов реакции при циклизации соединений Ia и Ib объясняется тем, что под действием кислоты из последних генерируются вторичные карбокатионы с невысокой стабильностью. Их стабилизация возможна путем либо гетероциклизации в катион 5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазиния, либо внутримолекулярной перегруппировки в третичный карбокатион, причем в случае R² = Me последнее направление предпочтительнее. Гетероциклизация возникшего более стабильного третичного карбокатиона приводит к образованию солей тиазолиния. Образующиеся гетероциклические катионы после щелочной обработки превращаются в продукты II и III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker M-250 (250 МГц) в растворе CDCl₃, ИК спектры регистрировали на приборе Specord IR-71 в пленке.

Данные элементного анализа соединения IIIб на С, Н, S соответствуют вычисленным.

Взаимодействие метил-N-3-гидроксиалкилдитиокарбаматов Ia,б с серной кислотой. К 8 мл 98% серной кислоты при перемешивании и комнатной температуре добавляют по каплям 10,3 ммоль дитиокарбамата Ia,б. Реакционную смесь перемешивают 2 ч в случае Ia и 5 ч в случае Ib, затем выливают в 50 г измельченного льда. Полученный раствор экстрагируют эфиром (2 × 20 мл). Органический слой отделяют, а водный нейтрализуют карбонатом калия и вновь экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Эфирный экстракт высушивают сульфатом натрия, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме.

4,4,6-Триметил-2-метилтио-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин (IIа). T_{кип} 75...76 °С (1 мм рт. ст.), μ_D^{20} 1,5471. Лит. T_{кип} 240 °С (761,5 мм рт. ст.) [7].

2-Метил-2-метилтио-5-этилтиазолин-2 (IIIб). T_{кип} 134...135 °С (25 мм рт. ст.), μ_D^{20} 1,5310.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McManus S. P. // Chem. Commun. — 1969. — N 5. — P. 253.
2. McManus S. P., Pittman Ch. U., Fanta P. E. // J. Org. Chem. — 1972. — Vol. 37, N 14. — P. 2353.
3. Smith P. A. S., Sullivan J. M. // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26, N 4. — P. 1132.
4. Mühlstadt M., Widera R. // J. Prakt. Chem. — 1981. — Bd 323. — S. 451.
5. Crawhall J. C., Elliott D. F. // J. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 257. — P. 3094.
6. Фисюк А. С., Рыжова Е. В., Уиковский Б. В. // ХГС. — 1994. — №2. — С.260.
7. Kahan M. // Ber. — 1897. — Bd 30. — S. 1318.