

М. В. Вовк, В. И. Дорохов, В. И. Бойко, Л. И. Самарай

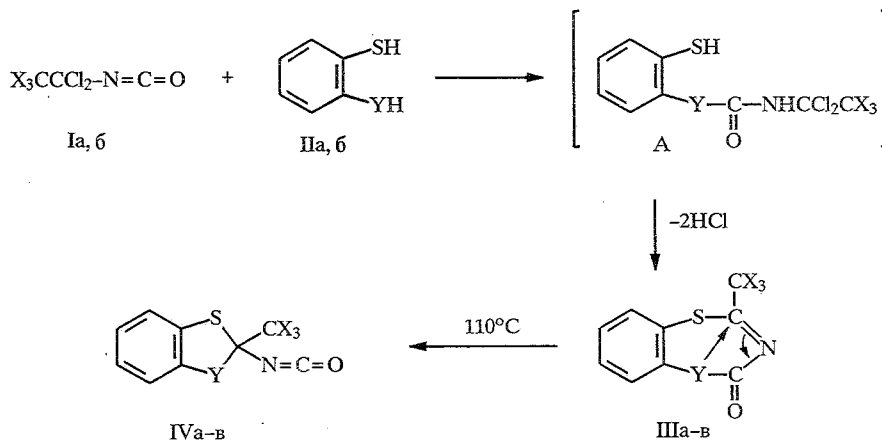
СИНТЕЗ 4-ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ-2-ОКСОБЕНЗ-1,5,3-ОКСАТИАЗЕПИНОВ И 2-ОКСО-4-ТРИХЛОРМЕТИЛБЕНЗ-1,5,3-ДИТИАЗЕПИНА, ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В 2-ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ-2-ИЗОЦИАНАТОБЕНЗ-1,3-ОКСАТИОЛАНЫ И 2-ИЗОЦИАНАТО-2-ТРИХЛОРМЕТИЛБЕНЗ-1,3-ДИТИОЛАН

Реакцией пергалогенэтилизоцианатов с *o*-меркаптофенолом и *o*-димеркаптобензолом получены 4-тригалогенметил-2-оксобенз-1,5,3-оксатиазепины и 2-оксо-4-трихлорметилбенз-1,5,3-дитиазепин, которые при 100...110 °С претерпевают сужение гетероцикла и превращаются в соответствующие 2-тригалогенметил-2-изоцианатобенз-1,3-оксатиоланы и дитиолан.

Ранее нами было предложено несколько методов синтеза 2-изоцианато-1,3-диоксоланов [1, 2]. Один из них основан на непосредственном взаимодействии пергалогенэтилизоцианатов с пирокатехином. Показано, что вначале имеет место образование продуктов присоединения по изоцианатной группе — ациклических уретанов типа А (см. схему), содержащих фрагмент $-\text{NH}-\text{CCl}_2-$, которые были выделены и охарактеризованы [2]. Предполагалось, что при действии оснований происходит их циклизация в семичленные гетероциклы, которые вследствие их малой устойчивости перегруппировываются в 2-изоцианато-1,3-диоксоланы. Такое предположение основывалось на факте образования производных бенз-1,5,3-диоксазепинов при реакции пирокатехина с 1-функционально замещенными алкилизотиоцианатами [3].

В связи с этим представляло интерес изучить реакцию пергалогенэтилизоцианатов Ia,б с тиоаналогами пирокатехина — *o*-меркаптофенолом IIa и *o*-димеркаптобензолом IIб. Можно было ожидать, что повышенная нуклеофильность группы SH по сравнению с OH должна понижать электрофильность образующихся семичленных гетероциклов и приводить к увеличению их стабильности.

Установлено, что изоцианаты Ia,б реагируют с бинуклеофилами IIa,б в бензольном растворе в присутствии триэтиламина и с хорошими выходами



Ia X = Cl, б X = F; IIa Y = O, б Y = S; III, IV a X = Cl, Y = O, б X = F, Y = O, в X = Cl, Y = S

Характеристика синтезированных соединений IIIa-в и IVa-в

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{19}F , δ , м.д.	ИК спектр, cm^{-1} $\nu_{C=O}$, $\nu_{N-C=O}$	Выход, %
IIIa	$C_9H_4Cl_3NO_2S$	74...75	7,17...7,44 (4H, м, C_6H_4)	1750	68
IIIб	$C_9H_4F_3NO_2S$	61...62	7,15...7,40 (4H, м, C_6H_4) 73,3 (с, CF_3)	1755	57
IIIв	$C_9H_4Cl_3NOS_2$	96...97	7,27...7,54 (4H, м, C_6H_4)	1700	72
IVa	$C_9H_4Cl_3NO_2S$	50...51	7,07...7,30 (4H, м, C_6H_4)	2165*	40
IVб*2	$C_9H_4F_3NO_2S$	—	7,20...7,53 (4H, м, C_6H_4) 76,7 (с, CF_3)	2160*	37
IVв	$C_9H_4Cl_3NOS_2$	60...61	7,16...7,42 (4H, м, C_6H_4)	2165*	48

*2 Очищено переосаждением гексаном из диэтилового эфира.

образуют 4-тригалогенметил-2-оксобенз-1,5,3-оксатиазепины IIIa,б и 2-оксобенз-4-трихлорметил-1,5,3-дитиазепин IIIв.

Соединения IIIa-в — бесцветные кристаллические вещества, устойчивые без доступа влаги воздуха. Их структура подтверждена спектральными характеристиками. Так, в ИК спектрах веществ IIIa,б имеются интенсивные полосы поглощения группы $C=O$ уретанового фрагмента в области 1750...1755 cm^{-1} [4], что исключает альтернативную структуру 2-тригалогенметилбенз-4-оксо-1,5,3-оксатиазепинов, содержащих тиоуретановый фрагмент, так как в этом случае полоса поглощения группы $C=O$ должна быть сдвинута в область 1700 cm^{-1} [5], что и наблюдается для 2-оксобенз-4-трихлорметил-1,5,3-дитиазепина IIIб. В свою очередь, наличие в положении 2 гетерокольца сильно акцепторных тригалогенметильных групп приводит к отсутствию в ИК спектрах полос поглощения группы $C=N$ [6]. Наличие в спектре ЯМР ^{19}F как реакционной смеси, так и очищенного азепина IIIб одного сигнала свидетельствует о высокой региоселективности процесса циклизации, а величина его химического сдвига (73,3 м. д.) подтверждает sp^2 -валентное состояние атома C(4) гетероцикла [4]. Спектр ЯМР ^{13}C данного соединения наряду с сигналами атомов углерода ароматического ядра (129,75; 130,24; 130,60; 135,20 м. д.) содержит квадруплеты сигналов групп CF_3 (116,27 м. д., $^1J_{C-F} = 280,4$ Гц) и атома C(4) (164,70 м. д., $^2J_{C-F} = 36,3$ Гц), а также синглетный сигнал атома C(2) (171,32 м. д.).

В кипящем толуоле соединения IIIa-в в течение 3 ч с удовлетворительным выходом превращаются в 2-изоцианатобенз-1,3-оксатиазоланы IVa,б и 2-изоцианатобенз-1,3-дитиазолан IVв. Таким образом, имеет место 1,3-сдвиг гетероатома (O или S) в азааллильном фрагменте бенз-1,5,3-оксатиазепиновой (дитиазепиновой) системы, который сопровождается сужением семичленного гетероцикла до пятичленного с одновременной генерацией изоцианатной группы.

Строение изоцианатов IVa-в подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{19}F спектров (см. табл.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F записаны на спектрометре Gemini 200 фирмы Varian в $CDCl_3$, внутренний стандарт соответственно ГМДС, ТМС и CFC_3 . ИК спектры измерены на приборе UR-20 (растворы в $CHCl_3$).

Данные элементного анализа на галоген, N, S, а также измеренных криоскопически молекулярных масс соответствуют вычисленным.

4-Тригалогенметил-2-оксобенз-1,5,3-оксатиазепины (IIIa,б) и 2-окса-4-трихлорметилбенз-1,5,3-дитиазепин (IIIв). К раствору 0,01 моль изоцианата Ia,б в 40 мл сухого

бензола прибавляют 0,01 моль *о*-меркаптофенола Па или *о*-димеркаптобензола Пб, а затем при перемешивании 2,0 г (0,02 моль) триэтиламина в 15 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают 3 ч, отфильтровывают осадок солянокислого триэтиламина, фильтрат упаривают, остаток очищают кристаллизацией из гексана.

2-Тригалогенметил-2-изоцианатобенз-1,3-оксатиоланы (IVa,б) и 2-изоцианато-2-трихлорметилбенз-1,3-дитиолан (IVв). Раствор 0,005 моль соединения Ша—в в 20 мл толуола кипятят 3 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток очищают кристаллизацией из гексана или пересаживанием из эфирного раствора гексаном.

Выражаем благодарность Государственному комитету по вопросам науки и новых технологий Украины за финансовую поддержку данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самарай Л. И., Бойко В. И., Герцюк М. Н. // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23. — С. 455.
2. Бойко В. И., Самарай Л. И., Романенко Е. А. // Укр. хим. журн. — 1992. — Т. 58. — С. 675.
3. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 2390.
4. Самарай Л. И., Бойко В. И., Герцюк М. Н. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 745.
5. Вовк М. В., Тимошенко В. М. // Укр. хим. журн. — 1993. — Т. 59. — С. 432.
6. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 727.

Институт органической химии АН Украины,
Киев 252660

Поступило в редакцию 20.07.93