

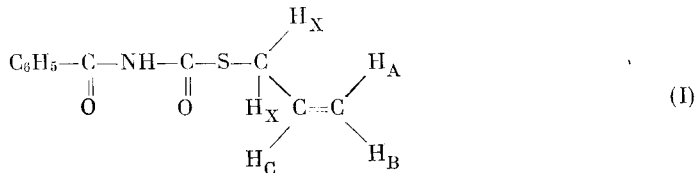
УДК 547.398.717.781+543.422

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Н. Н. ЗОБОВА, Ф. Б. БАЛАБАНОВА,
Е. Н. ОФИЦЕРОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕНЗОИЛ- И ТРИХЛОРАЦЕТИЛИЗОЦИАНАТОВ С ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДОМ И ЭТИЛЕНИМИНОМ

Ранее было показано, что бензоилизоцианат реагирует с пропиленсульфидом с образованием смеси изомеров: циклического и линейного, строение последнего точно не было установлено ⁽¹⁾. Разделить изомеры тогда не удалось. В дальнейшем работа была продолжена. Методом фракционной кристаллизации из смеси изомеров был выделен чистый линейный изомер с т. пл. 111–112° С. И.-к. спектр его имеет полосы поглощения групп С=О, связей С=С и N—H (ν , см⁻¹): 1705, 1650, 1634, 3275. Выбор структуры на основании только данных и.-к. спектра невозможен. Анализ спектра п.м.р. показал, что ни пропенильная, ни изпропенильная структуры с ним не согласуются. Исходя из данных спектра п.м.р. был сделан вывод о том, что линейный изомер имеет строение I:



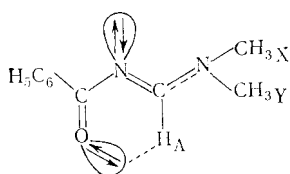
$\delta_{\text{H}_A} = 5,23$, $\delta_{\text{H}_B} = 5,11$ (секстет), $\delta_{\text{H}_C} = 5,87$ (мультиплет), $\delta_{\text{H}_X} = 3,54$ м.д. (квартет), $J_{AC} = 16$, $J_{BC} = 9,8$, $J_{CX} = 6$, $J_{AB} \sim 2$ Гц.

Химические сдвиги и константы спин-спиновой связи находятся в согласии с литературными данными по аллильным производным⁽²⁾. Окончательно строение I установлено встречным путем по однозначно протекающей реакции бензоилизоцианата с аллилмеркаптаном. Полученный продукт имел т. пл. 111–112°, смешанная проба с I депрессии температуры плавления не дает. И.-к. спектры и спектр в.м.р. обоих продуктов идентичны.

Выделить циклический изомер в чистом виде не удалось. Была сделана попытка направить течение реакции только в сторону образования циклического изомера. В работе ⁽³⁾ сообщалось, что алкилизоцианаты реагируют с окисями алкенов в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии катализатора LiCl с образованием только циклических изомеров. Однако, проводя реакции в этих условиях, мы получили вместо ожидаемых продуктов N-бензоил-(II) и N-трихлорацетил-N',N'-диметилформамидины (III) соответственно. В и.к. спектрах II и III в области валентных колебаний групп C=O и связей C=N имеются следующие полосы поглощения (ν , см⁻¹): 1655, 1636 для II; 1680, 1640, 1620 для III.

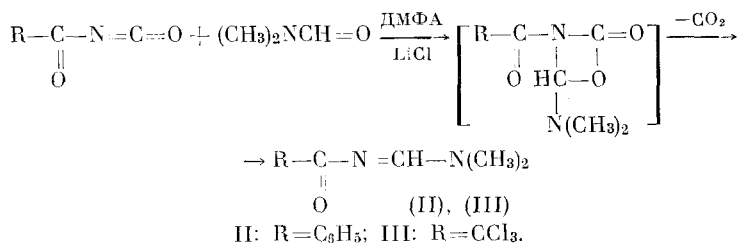
Спектр п.м.р. II позволил нам сделать дополнительные выводы о строении II. H_A резонирует в низких полях, что указывает на наличие водородной связи. Протоны метильных групп имеют разные химические сдвиги. Очевидно, из-за сопряжения неподеленной электронной пары (н.э.п.) атома азота с π -электронами связи $C=N$ вращение вокруг связи $C-N$ невозможно, а на химический сдвиг протонов одной метильной группы влияет ани-

зотропия н.э.п. второго атома азота. Таким образом, можно представить конфигурацию молекулы II так:



$$\delta_{\text{H}_X} = 3,12, \delta_{\text{H}_Y} = 3,08, \delta_{\text{H}_A} = 8.75 \text{ м.д.}$$

Привлечение метода д.т.а. подтвердило наше предположение о том, что на пути образования замещенного амидина лежит замещенный оксазетидион:



На термограмме реакции трихлорацетилизотиоцианата с ДМФА имеются два экзоэффекта. Первый экзоэффект с $t_{\text{max}} = 25^\circ$ (температуру начала экзоэффекта установить не удалось, так как она лежит при более низких температурах) соответствует образованию 4-членного цикла, второй экзоэффект с $t_{\text{нач}} = -21^\circ$, $t_{\text{max}} = -10 \div -8^\circ$ — образованию замещенного амидина. На термограмме реакции бензоилизотиоцианата с ДМФА имеется только один экзоэффект с $t_{\text{нач}} = 40^\circ$, $t_{\text{max}} = 52-55^\circ$. В этом случае, вероятно, произошло наложение двух экзоэффектов, которое привело к уширению пика. Термографическое изучение данных реакций показало, что взаимодействие ДМФА с трихлорацетилизотиоцианатом идет легче, чем с бензоилизотиоцианатом, т. е. скорость реакции определяется электрофильностью атома углерода изотиоцианатной группы.

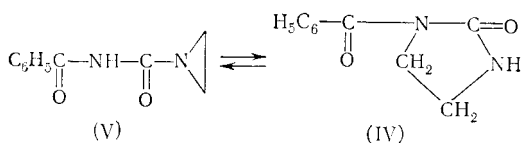
Очень своеобразно реагируют изотиоцианаты с этиленимином. При проведении реакции этиленимина с бензоилизотиоцианатом в растворе диэтилового эфира при температуре $0-20^\circ$ образуется 1-бензоил-1,3-имидазолидин-2 (IV) (*). Если же реакцию проводить в растворе CCl_4 , то образуется N-бензоил-N',N'-этиленомочевина (V). И.к. спектр V содержит полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ в фрагменте

$$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad (\nu, \text{см}^{-1}): 1713, 1700,$$

1684 и связи $\text{N}-\text{H}$ 3290 см^{-1} . В спектре н.м.р. V протоны групп CH_2 дают синглет с $\delta = 2,42$ м.д. Растворение V в полярных растворителях (CH_3CN , CDCl_3) приводит к полному переходу в IV, который после испарения растворителей был выделен в твердом виде. В и.к. спектре IV имеются полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1742, 1688 и связи $\text{N}-\text{H}$ 3250 см^{-1} . Спектр н.м.р. IV аналогичен спектру н.м.р. V, что говорит об эквивалентности протонов в имидазолидиноновом цикле: $\delta_{\text{CH}_2} = 2,46$ м.д. (синглет). В растворе CCl_4 осуществляется переход IV в V и через 30 мин. образуется равновесная смесь обоих изомеров, на что указывает и.к. спектр раствора ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1730, 1720, 1700, 1685, 1670, 3290.

Таким образом, в полярных растворителях (CH_3CN , CDCl_3) продукт реакции существует в виде IV, который в неполярных растворителях (CCl_4) переходит в V. Такой же, но более медленный переход IV в V происходит и в твердом состоянии. Таким образом, в случае продуктов реакции бензо-

илизоцианата с этиленимином наблюдается таутомерия:



Сдвиг равновесия $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$ в сторону IV в полярных растворителях, а также непосредственное образование IV при проведении реакции в полярных растворителях объясняется, по-видимому, большей сольватацией растворителем более полярной формы IV. В твердом состоянии и в растворе CCl_4 происходит переход в термодинамически более стабильный линейный изомер V.

Трихлорацетилизозианат с этиленимином в растворе CCl_4 образует N-трихлорацетил-N',N'-этиленомочевину (VI). И.-к. спектр VI имеет полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ фрагмента $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ (ν , см^{-1}): 1760,

1710, 1700, 1680, связи $\text{N}-\text{H}$ 3150 и 3240 см^{-1} . Спектр п.м.р. имеет синглет при $\delta = 2,45$ м.д. от протонов групп CH_2 . При хранении VI разлагается, но каких-либо индивидуальных компонент выделить не удалось. Подробное изучение дальнейших превращений VI невозможно вследствие его плохой растворимости в органических растворителях.

И.-к. спектры снимались на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле для I, II, III, IV, V, VI; для последних двух, кроме того, в CCl_4 , CH_3CN , CDCl_3 , спектры п.м.р. для I, IV, V на спектрометре «Varian» HA-100, для II, III на спектрометре «Varian» T-60 в CCl_4 и CS_2 . Термографическое исследование проводилось на пирометре Курнакова ФПК-59 с хромель-алюмелевой термопарой в запаянных сосудах Степанова при скорости нагрева 4–5 град/мин. Эталон служила прокаленная окись алюминия. Содержимое сосудов Степанова после термографирования подвергалось фракционной перекристаллизации из CCl_4 и диэтилового эфира.

N - Бензоил - N',N' - диметилформамидин (II). К 0,65 г кипящего ДМФА добавлено каталитическое количество LiCl , затем прикапали 1,31 г бензоилизоцианата. Нагревали реакционную смесь 3 часа при 60–70°, выпавшие кристаллы перекристаллизовывали дважды из абс. эфира. Т. пл. 71–71,5°, выход 1,1 г (83% от теории).

Найдено %: С 69,03; Н 7,07; N 14,85
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 68,77; Н 6,84; N 15,09

N - Трихлорацетил - N',N' - диметилформамидин (III) К 0,69 г кипящего ДМФА добавлено каталитическое количество LiCl , затем прикапали 1,78 г трихлорацетилизозианата. Через 8 час. (температура 20–22°) реакционную смесь перегнали в высоком вакууме. Перегонялась густая прозрачная жидкость при 98–102° / 10^{-3} мм, в приемнике она закристаллизовалась. Т. пл. 58–59°, выход 1,4 г (79% от теории).

Найдено %: С 27,58; Н 3,20; Cl 48,98
 $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{OCl}_3$. Вычислено %: С 27,58; Н 3,22; Cl 49,08

Взаимодействие бензоилизоцианата с аллилмеркаптаном. К охлажденному до –5° раствору 2,4 г бензоилизоцианата в 25 мл CCl_4 при сильном перемешивании прикапывали раствор 1,2 г аллилмеркаптана в 15 мл CCl_4 . После окончания прикапывания реакционная смесь была оставлена на 15 час. при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из CCl_4 . Т. пл. 111–112°, выход 1,54 (42,8% от теории).

Найдено %: С 59,61; Н 4,98; N 6,33; S 15,02
 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено %: С 59,72; Н 4,97; N 6,33; S 14,98

N-Бензоил-N',N'-этиленомочевина(V). К раствору 2,8 г бензоилизоцианата в 15 мл CCl_4 медленно при энергичном перемешивании и охлаждении ($15-20^\circ$) прикапывали раствор 0,82 г этиленимина в 2 мл CCl_4 . Через 20–25 мин. выпали белые кристаллы, которые отфильтровывали и сушили в вакууме. Т. пл. $102-103^\circ$, выход 2,6 г (71,8% от теории).

Найдено %: С 62,99; Н 5,43
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 63,15; Н 5,26

N-Трихлорацетил-N',N'-этиленомочевина(VI) получена по вышеописанной методике из 3,7 г трихлорацетилизотиоцианата и 0,85 г этиленимина. Т. пл. $86-87^\circ$, выход 2,5 г (55% от теории).

Найдено %: С 25,73; Н 2,77; Cl 46,01
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 25,94; Н 2,62; Cl 45,80

1-Бензоил-4,3-имидазолидинон-2(IV). К раствору 2,8 г бензоилизоцианата в 20 мл абс. эфира медленно при сильном перемешивании и охлаждении ($-5-0^\circ$) прикапывали 0,82 г этиленимина в 5 мл эфира. После окончания прикапывания реакционная смесь перемешивалась еще 30 мин. при 20° . Затем большая часть эфира удалялась в вакууме. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали CCl_4 , высушивали в вакууме. Т. пл. $89-90^\circ$, выход 2,7 г (74,4% от теории). IV получается также при растворении V в CH_3CN в течение 15–20 мин., в CDCl_3 — в течение 2–3 суток.

Найдено %: С 62,99; Н 5,43
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 63,15; Н 5,26

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
21 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, Ф. Б. Балабанова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2567. ² Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 2, М., 1968. ³ J. Herweh, T. A. Foglia, D. Swern, J. Org. Chem., 33, 4029 (1968). ⁴ Б. А. Арбузов, Н. Н. Зобова, Ф. Б. Балабанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 447.