

1. Moser L., Behr M. Die Bestimmung der Metalle der Schwefelammongruppe durch Schwefelwasserstoff unter Druck.— Z. anorg. und allg. Chem., 1924, 134, N 1, S. 53—56.
2. Stanek V. Über einige Schwefelsalze.— Ibid., 1898, 17, N 1, S. 117—125.
3. Ketelaar J. A. A., Gorter E. W. Die Kristallstruktur von Thallosulfid (Tl<sub>2</sub>S).— Z. Kristallogr., 1939, 101, N 5, S. 367—375.
4. Karbe S., Guittard M., Flahaut J. Sur le diagramme de phases du système thallium—soufre.— C. r. Acad. sci., 1974, 278, N 16, p. 1043—1046.
5. Васильев В. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Фазовые равновесия в системе таллий—сера в твердом состоянии.— Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1973, 9, № 4, с. 553—556.
6. Банбалы М. Б., Кулиев А. А. Исследование системы Tl<sub>2</sub>S—In<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.— Журн. неорганич. химии, 1977, 22, № 2, с. 471—475.
7. Ман Л. И., Исамов Р. И., Семилетов С. А. Типы кристаллических структур халькогенидов Ga, In, Tl.— Кристаллография, 1976, 21, № 3, с. 628—639.
8. Rienäcker G., Knauel G. Die maßanalytische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie.— Z. analyt. Chem., 1948, 128, N 4/5, S. 459—467.
9. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Д. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман.— М.: Госхимиздат, 1957.—734 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

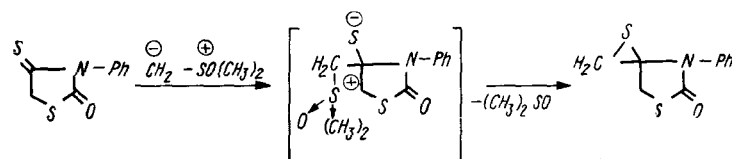
Поступила  
21 июля 1981 г.

УДК 547.789.78.543

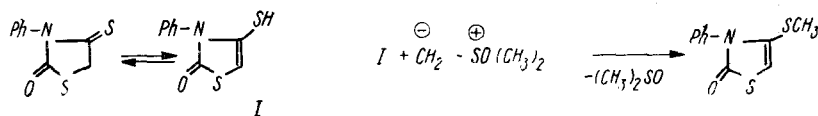
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИИМЕТИЛИДА С АЗОЛИДИНАМИ

Б. Е. Житарь, О. И. Рудик, И. Г. Баева

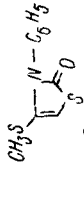
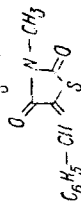
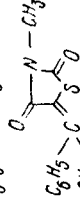
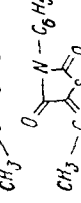

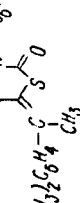
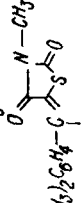
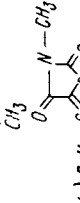
Диметилсульфоксидметилид (ДМСМ)  $\text{CH}_2-\text{SO}(\text{CH}_3)_2$  относится к группе илидов серы, которые являются нуклеофильными реагентами и способны вступать в разнообразные реакции. В литературе описаны реакции ДМСМ с соединениями, содержащими  $\text{C}=\text{O}$ -,  $\text{C}=\text{C}$ -,  $\text{C}=\text{S}$ - и  $\text{C}=\text{N}$ -группировки [1—4]. В данной работе изучены реакции ДМСМ с некоторыми азолидинами (N-фенилизороданин; тиазолидиндион-2,4; 5-арилиденазолидины). В случае N-фенилизороданина можно получить тиран, конденсированный с азолидиновым циклом, по схеме



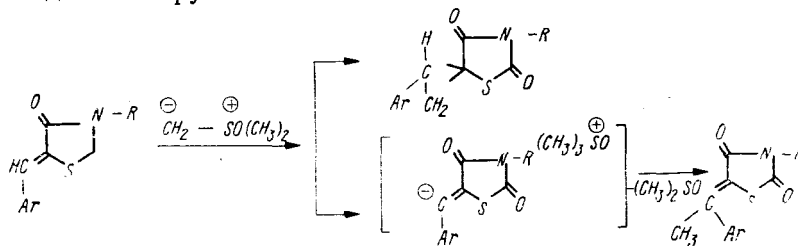
Однако вследствие легкой енолизации N-фенилизороданина идет алкилирование по атому серы с образованием  $\Delta^4$ -тиазолинона-2:



Строение полученного  $\Delta^4$ -тиазолинона-2 доказано кислотным гидролизом до известного N-фенилтиазолидиндиона-2,4. Установив, что ДМСМ является алкилирующим агентом в реакции с N-фенилизороданином, мы провели эту реакцию с тиазолидиндионом-2,4. Оказалось, что при комнатной температуре реакции не наблюдается, а при более высокой ( $80^\circ$ ) — разрушается азолидиновый цикл. Учитывая последнее обстоятельство, в аналогичной реакции мы использовали 5-арилиденазолидины, отличающиеся повышенной устойчивостью по сравнению с незамещенными азолидинами. 5-Арилиденазолидины содержат два реакционных центра: двойную экзоциклическую  $\text{C}=\text{C}$ -связь, сопря-

| Вещество   | Т <sub>пл</sub> , °С | Выход, % | Вычислено, % |     |      |      | Брутто-формула  | Найдено, % |     |      |      |
|--|----------------------|----------|--------------|-----|------|------|---|------------|-----|------|------|
|  |                      |          | C            | H   | N    | S    |   | C          | H   | N    | S    |
|  |                      |          |              |     |      |      |   |            |     |      |      |
|   | 84—85                | 71       | 53,8         | 4,0 | 6,2  | 28,7 | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S                | 53,7       | 4,2 | 6,0  | 28,9 |
|   | 105—107              | 62       | 60,2         | 4,1 | 6,3  | 14,5 | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S                | 59,8       | 4,1 | 6,2  | 14,4 |
|   | 126—128              | 83       | 61,8         | 4,7 | 6,4  | 13,7 | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S               | 62         | 4,5 | 6,5  | 13,5 |
|   | 69—71                | 78       | 69,6         | 4,4 | 4,7  | 10,7 | C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S               | 69,9       | 4,5 | 4,9  | 10,4 |
|   | 160—161              | 52       | 71,2         | 5,6 | 4,13 | 9,4  | C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S               | 71,3       | 5,4 | 4,25 | 9,5  |
|   | 85—87                | 60       | 65,4         | 6,1 | 5,0  | 11,6 | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S               | 65,3       | 6,0 | 4,9  | 11,4 |
|   | 169—170              | 50       | 60,8         | 5,8 | 10,1 | 11,6 | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S | 60,7       | 5,6 | 10,2 | 11,4 |
|  | 83—84                | 64       | 51,7         | 3,5 | 10,0 | 11,2 | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S | 51,5       | 3,4 | 10,1 | 11,1 |

женную с карбонильной группой, и подвижный атом водорода в арилиденной группировке. Поэтому не исключалась возможность замыкания циклопропанового цикла по С=С-связи, а также алкилирования по арилиденной группе:



В результате реакций были выделены только продукты алкилирования. Структура полученных соединений подтверждена данными ИК-спектров. В ИК-спектрах обнаружена полоса поглощения в области  $1580\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний С=С связи, сопряженной с карбонильной группой, а также полоса поглощения в области  $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям карбонильной группы.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в таблетках с КВг. Исходные азолидины и их 5-арилиденпроизводные получены по известным методикам [5]. ДМСМ синтезирован по [2].

**4-Метилтио-3-фенил- $\Delta^4$ -тиазолион-2.** К 9,2 г (0,1 моля) ДМСМ прибавляли по каплям 20,9 г (0,1 моля) N-фенилизороданина в абсолютном диметилсульфоксиде. Окраска раствора изменялась до ярко-желтого цвета. Реакционную смесь нагревали на водяной бане при температуре  $80^\circ$  в течение 2,5 ч, затем охлаждали и прибавляли 100 мл воды. Осадок в виде светло-коричневых хлопьев отделяли и перекристаллизовывали из воды. Выход 71%; т. пл.  $84\text{--}85^\circ$ .

**Взаимодействие 5-арилидентиазолидинов с ДМСМ (общая методика).** К 9,2 г (0,1 моля) ДМСМ прибавляли небольшими порциями 0,1 моля соответствующего 5-арилидентиазолидина в абсолютном диметилсульфоксиде, энергично перемешивая. Полученную смесь нагревали в течение 3 ч на водяной бане при  $80^\circ$ . По окончании реакции смесь охлаждали и высаживали продукты реакции водой. Хлопьевидный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта. Некоторые физико-химические константы полученных соединений представлены в таблице.

1. Jonson A. W., Lacount R. B. The chemistry of ilids. VI. Dimethylsulfonium fluorenylide. A synthesis of epoxides.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 2, p. 417—423.
2. Corey E. J., Chaykovsky M. Some new reactions of methylsulfinyl and methylsulfonyl carbanion.—J. Org. Chem., 1963, 28, N 1, p. 254—257.
3. Franzen V., Driessen H. E. Umsetzung von Sulfonium.—Hiden mit polaren Doppelbindung.—Chem. Ber., 1963, 96, N 7, S. 1881—1890.
4. Corey E. J., Chaykovsky M. Dimethylsulfonium methylide. A reagent for selective oxirane synthesis from aldehyds and ketons.—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 19, p. 3782—3784.
5. Баранов С. Н., Комарица И. Д. Исследование реакционной способности водородных атомов метиленовой группы некоторых азолидинов. 3. Кинетика реакции азолидинов-4 с бензальдегидами.—Химия гетероцикл. соединений, 1965, № 6, с. 69—74.

Донецкий  
государственный университет

Поступила  
12 мая 1981 г.