

рые сопровождаются образованием оснований (ариламинов) и производных пиримидин-4-тиона. Чем выше основность ариламина (pK_a 4-нитроанилина 1.02, анилина 4.58, 4-анизида 5.29 [16]), тем легче он элиминируется.

Таким образом, циклоконденсации N-арил-3-оксобутантиоамидов с азотсодержащими 1,3-динуклеофилами протекают с образованием производных пиримидин-4-тиона и 4-(ариламино)-пиримидина, соотношение которых зависит в первую очередь от природы динуклеофила, а также от природы заместителей в фенильных кольцах исходного тиамида и наличия протондонорного растворителя. В большинстве случаев закрытие цикла является результатом атаки экзоциклической и эндоциклической аминогрупп реагента, соответственно, по карбонильной и тиокарбонильной группам N-арил-3-оксобутантиоамида.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності циклоконденсацій N-арил-3-оксобутантиоамідів з азотовмісними ациклічними та гетероциклічними 1,3-динуклеофілами, які перебігають з утворенням похідних пиримидин-4-тіону та 4-(ариламино)пиримидину. Виявлено, що співвідношення продуктів реакції залежить, в першу чергу, від природи динуклеофілу, а також від природи замісників у фенільних кільцях вихідного тіоаміду та наявності протондонорного розчинника.

SUMMARY. The regularities of cyclocondensations of N-aryl-3-oxobutanthioamides with nitrogencontaining 1,3-dinucleophiles are established. The products of interactions are derivatives of 4-(arylimino)pyrimidines and pyrimidin-4-thiones. The ratio of them depends on the nature of 1,3-dinucleophiles, acidity of medium and na-

ture of substituents in the phenyl ring of the initial thioamides.

1. Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2008. -№ 12. -С. 1763—1800.
2. Борисевич А.Н., Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Журн. орган. и фарм. химии. -2006. -4, № 3. -С. 3—18.
3. Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9. -С. 3—21.
4. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С. и др. // Журн. орган. химии. -2006. -42. -С. 1529—1534.
5. Брицун В.Н. // Там же. -2008. -44. -С. 1550—1554.
6. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Пирожженко В.В., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -43. -С. 283—287.
7. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -43. -С. 99—103.
8. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2007. -43. -С. 1552—1555.
9. Майборода Е.И., Брицун В.Н. // Там же. -2008. -44. -С. 1213—1216.
10. Брицун В.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -2008. -№ 10. -С. 1550—1554.
11. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Лозинский М.О. // Журн. орган. химии. -2007. -43. -С. 908—912.
12. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. -М.: Химия, 1979.
13. Catalan J., Abboud J.L., Elguero J. // Adv. Heterocycl. Chem. -1987. - 41. -P. 248—297.
14. Albert A., Goldacre R., Phillips J. // J. Chem. Soc. -1948. -2. -P. 2240—2248.
15. Schofield K., Grimmet M.R., Keene B.R. Heteroaromatic Nitrogen Compounds – The Azoles. -London: Cambridge University Press, 1976.
16. Справочник химика. -М.:Л.: Химия, 1964. -Т.3.
17. Марч Дж. Органическая химия. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
18. Карпатьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. -М.: Высш. шк., 1981.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 18.03.2009

УДК 547.221 + 547.26'

В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛ- И БЕНЗТИАЗОЛИЛ-2-ТРИФТОРСУЛЬФУРАНОВ С N-ТРИМЕТИЛСИЛИЛИЗОЦИАНАТОМ

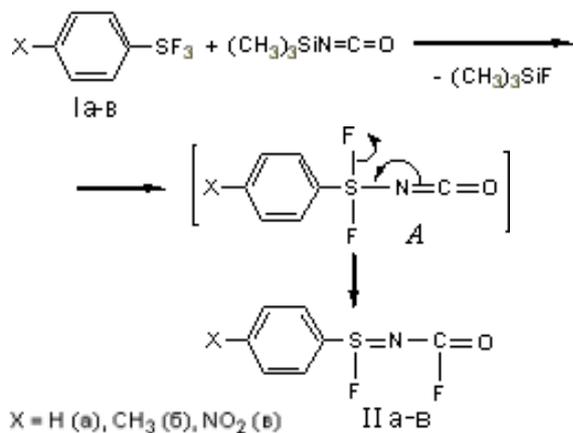
Установлено, что взаимодействие арилтрифторсульфуратов с N-триметилсилилизоцианатом приводит к образованию фторангидридов (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот. Показано, что последние легко взаимодействуют с *para*-хлорбензамидином с образованием новых представителей малоизученной гетероциклической системы — 5-(4-хлорфенил)-1-фенил- и 1-(4-нитрофенил)-4*H*-1λ⁴-[1,2,4,6]-тиатриазин-3-онов.

© В.Е. Пашинник, В.Н. Козел, Ю.Г. Шермолович, 2009

Известно, что взаимодействие трифторметил- и диалкиламинотрифторсульфуранов с N-триметилсилилизоцианатом приводит к фторангидридам (N-фторформил)трифторметилиминосульфиновой кислоты или фторангидридам (N-фторформил)диалкиламидоиминосернистой кислоты [1, 2].

Нами установлено, что арилтрифторсульфураны (I а-в), подобно трифторметил- и диалкиламинотрифторсульфуранам, взаимодействуют с N-триметилсилилизоцианатом с образованием фторангидридов (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а-в).

Можно предположить, что, как и в случае взаимодействия трифторметил-трифторсульфурана и диалкиламинотрифторсульфуранов с N-триметилсилил-изоцианатом [1, 2], реакция протекает через промежуточное образование неустойчивых S-арил-S-(изоцианато)дифторсульфуранов (A), которые перегруппировываются во фторангидриды (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а-в), содержащих более выгодную систему сопряженных связей:

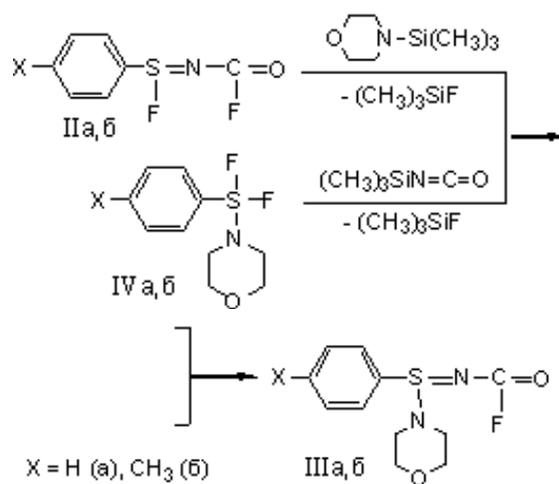


Реакция проходит за 30 мин при нагревании реагентов в сухом ацетонитриле при 50°C . Соединения II а-в представляют собой бесцветные или бледно-желтые низкоплавкие вещества или масла, устойчивые в атмосфере сухого аргона, однако легко гидролизующиеся влагой воздуха. Строение фторангидридов II а-в подтверждено данными ЯМР- и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{19}F фторангидрида (N-фторформил)-*para*-толил-иминосульфиновой кислоты (II б) наблюдаются два дублетных сигнала равной интегральной интенсивности в области 8 и -22 м.д., которые можно отнести к сигналам атомов фтора у углерод-

ного атома фторформильной группы и у атома серы. Константа спин-спинового взаимодействия атомов фтора J_{FF} равна 19 Гц, что находится в соответствии с литературными данными [1]. Спектр ЯМР ^{13}C также подтверждает строение соединения II б. В ИК-спектрах соединений II а-в наблюдается полоса поглощения при 1755 см^{-1} , характерная для колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ во фторангидридах кислот и полоса поглощения при 1230 см^{-1} , характерная для колебаний $\text{S}=\text{N}$ связи.

Атомы фтора во фторангидридах (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а-в) подвижны и могут быть замещены на диалкиламиногруппу при взаимодействии соединений II а-в с N-триметилсилилдиалкиламинами. Следует отметить, что в отличие от фторангидридов (N-фторформил)иминосернистой кислоты [2], во фторангидридах II а-в более активным в этих реакциях является атом фтора у серы.

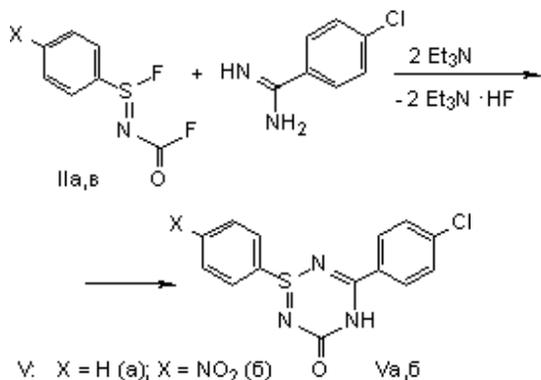
Так, при взаимодействии (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (II а,б) с N-триметилсилилморфолином образуются морфолиды (N-фторформил)арилимино-сульфиновых кислот (III а,б). Соединения III а,б были получены нами также встречным синтезом исходя из S-арил-S-(диалкиламино)дифторсульфуранов (IV а,б) [3] и N-триметилсилилизоцианата:



Морфолиды (N-фторформил)арилиминосульфиновых кислот (III а,б) — бесцветные кристаллические вещества, чувствительные к действию влаги воздуха. Строение соединений III а,б подтверждено данными ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{19}F соединений III а,б наблюдается синглетный сигнал ядра фтора, соответствующий

атому фтора во фторформильной группе, а в спектре ПМР регистрируются сигналы ароматических протонов и протонов в морфолиновом кольце с соответствующим соотношением интегральных интенсивностей.

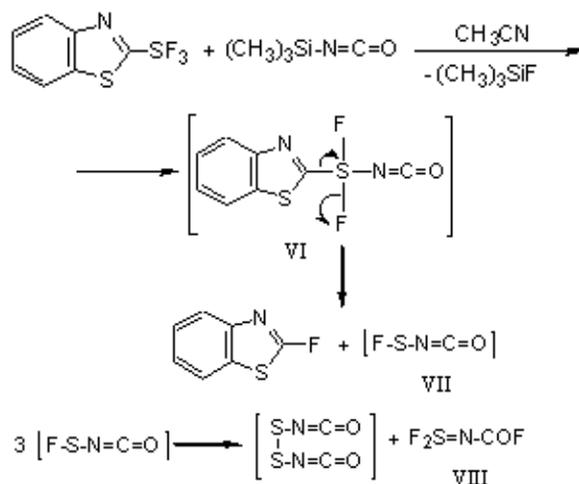
Фторангидриды (N-фторформил)арилиминосulфиновых кислот (II) также легко вступают во взаимодействие и с бинуклеофильными реагентами, например, бензамидинами. Так, реакция соединения II а,в с *para*-хлорбензамидином проходит при комнатной температуре и приводит к 5-(4-хлорфенил)-1-арил-1λ⁴-[1,2,4,6]гиатриазин-3-онам (V) — новым представителям малоизученной гетероциклической системы [4, 5]:



Гиатриазины (V) — устойчивые кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Строение их доказано с помощью спектроскопии ПМР и ¹³C ЯМР. В спектре ПМР соединения V наблюдаются сигналы протонов ароматических ядер и протона у атома азота, с соответствующим соотношением интегральных интенсивностей, а в спектре ¹³C ЯМР — сигналы ядер углерода ароматических колец и ядра углерода карбонильной группы.

В отличие от арилтрифторсульфуранов (I), реакция (бензтиазолил-2)-трифторсульфурана с N-триметилсилилизоцианатом протекает более сложно. Она проходит в растворе ацетонитрила при комнатной температуре в течение 1 ч и основными ее продуктами являются триметилфторсилан, 2-фторбензтиазол и фтористый (N-фторформил)иминотионил. Можно предположить, что первоначально взаимодействие (бензтиазолил-2)-трифторсульфурана с N-триметилсилилизоцианатом проходит аналогично арилтрифторсульфуранам. На первой стадии реакции происходит отщепление триметилфторсилана и образуется неус-

тойчивый S-(бензтиазолил-2)-S-(изоцианато)дифторсульфуран (VI), который, являясь неустойчивым соединением, перегруппировывается с образованием 2-фторбензтиазола и фторангидрида изоцианатосulфоксиловой кислоты (VII), который, в свою очередь, в результате дальнейших превращений дает фтористый N-(фторформил)иминотионил (VIII):



Спектры ЯМР ¹H (300 МГц) и ¹⁹F (282.2 МГц) записаны на спектрометре Varian VXR-300 с использованием TMS и CCl₃F в качестве внутренних стандартов, растворитель — дейтерохлороформ. Спектры ЯМР ¹³C регистрировались на приборе Bruker Avance 400 (рабочая частота на ядрах ¹³C 100.62 МГц), химические сдвиги приведены в шкале δ относительно TMS в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры в тонком слое записаны на приборе UR-20. Все работы выполнялись в атмосфере сухого аргона и с использованием безводных растворителей.

Фторангидрид (N-фторформил)фенилиминосulфиновой кислоты (II а). К раствору 2.55 г (15.3 ммоль) фенилтрифторсульфурана в 15 мл безводного ацетонитрила прибавляли по каплям 1.77 г (15.3 ммоль) N-триметилсилилизоцианата. Реакционную смесь нагревали до 55 °С в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. Фторангидрид (N-фторформил)фенилиминосulфиновой кислоты (II а) в виде бесцветной или бледно-розовой вязкой жидкости получается с выходом, близким к количественному. Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 7.66 т (2H, аромат Н, J=7.8 Гц); 7.78 т (1H, аромат Н, J=6.6 Гц); 8.05 д (2H, аро-

мат Н, $J=7.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 9.49 д (1F, SF, $J=17.7$ Гц); -23.35 д (1F, COF, $J=17.7$ Гц). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (C(O)F).

Найдено, %: С 44.14; Н 2.69; N 7.11; S 17.03. $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_2\text{NOS}$. Вычислено, %: С 44.44; Н 2.66; N 7.40; S 16.94.

Фторангидрид (N-фторформил)-пара-толилиминусульфиновой кислоты (II б). К раствору 3.1 г (17.2 ммоль) пара-толилтрифторсульфурана в 15 мл безводного ацетонитрила прибавляли по каплям 1.98 г (17.2 ммоль) N-триметилсилилоцианата. Реакционную смесь нагревали до 55 °С в течение 30 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. Фторангидрид N-фторформил-пара-толилиминусульфиновой кислоты (II б) в виде бесцветного или бледно-желтого, неперегоняющегося в глубоком вакууме маслообразного вещества, получается с выходом, близким к количественному. Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.47 д (3H, CH_3 , $J=2.1$ Гц); 7.46 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц); 7.93 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 8.84 д (1F, SF, $J=19.0$ Гц); -21.36 д (1F, COF, $J=19.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 153.54 дд (CO, $J_{\text{CF}}=299.8$ Гц, $J^3_{\text{CF}}=7.6$ Гц), 147.8 (CCH₃), 130.81, 130.79 (Ar), 130.27 дд (CS, $J^2_{\text{CF}}=179.1$ Гц, $J^4_{\text{CF}}=14.6$ Гц), 127.40, 127.39 (Ar), 21.95 (CH₃). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1755 (C(O)F).

Найдено, %: С 47.24; Н 3.51; N 6.56; S 15.84. $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_2\text{NOS}$. Вычислено, %: С 47.28; Н 3.47; N 6.89; S 15.78.

Фторангидрид (N-фторформил)-пара-нитрофенилиминисульфидной кислоты (II в). К раствору 4.0 г (18.94 ммоль) пара-нитрофенилтрифторсульфурана в 15 мл безводного ацетонитрила прибавляли по каплям 2.8 г (18.94 ммоль) N-триметилсилилоцианата. Реакционную смесь нагревали до 55 °С в течение 30 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. В остатке — фторангидрид (N-фторформил)-пара-нитрофенилиминисульфидной кислоты (II в) в виде бесцветного неперегоняющегося маслообразного вещества. Выход 4.43 г (100 %). Спектр ПМР (CDCl_3/TMS , δ) 8.98 д (2H, $^3J=8.4$ Hz), 8.52 д (2H, $^3J=8.7$ Hz). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 10.27 д (1F, SF, $J=16.4$ Гц); -25.84 д (1F, COF, $J=16.4$ Гц).

Найдено, %: С 35.76; Н 1.65; N 11.79; S 13.55. $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 35.90; Н 1.72; N 11.960; S 13.69.

Морфолид (N-фторформил) фенилиминосуль-

финовой кислоты (III а). К раствору 3.06 г (18.4 ммоль) фенилтрифторсульфурана в 15 мл сухого ацетонитрила при -5 °С в течение 30 мин прибавляли по каплям раствор 2.93 г (18.4 ммоль) N-триметилсилилморфолина в 5 мл ацетонитрила. Температуру реакционной смеси поднимали до 20 °С и перемешивали при этой температуре 30 мин. Затем в течение 10 мин прибавляли по каплям при перемешивании 2.12 г (18.4 ммоль) N-триметилсилилоцианата, нагревали реакционную смесь до 60 °С, перемешивали при этой температуре 10 мин. Реакционную смесь охлаждали до 20 °С, растворитель отгоняли в вакууме (12 мм рт.ст.). В остатке — маслообразный продукт, выход 4.72 г (100 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.98 м (2H, CH_2N), 3.30 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.54 м (3H, аромат Н), 7.87 м (2H, аромат Н). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 2.30 с (1F, COF).

Найдено, %: С 51.21; Н 5.05; N 10.90; S 12.48. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 51.55; Н 5.11; N 10.93; S 12.51.

Морфолид (N-фторформил)-пара-толилиминусульфиновой кислоты (III б). К раствору 0.65 г (3.3 ммоль) фторангидрида (N-фторформил)-пара-толилиминусульфиновой кислоты в 5 мл сухого ацетонитрила при -5 °С прибавляли по каплям при перемешивании в течение 2 ч 0.53 г (3.3 ммоль) N-триметилсилилморфолина. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, растворитель упаривали в вакууме 0.04 мм рт.ст. В остатке морфолид (N-фторформил)-пара-толилиминусульфиновой кислоты (III б). Выход 0.86 г (100 %). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.42 с (3H, CH_3), 2.80 м (2H, CH_2N), 3.24 м (2H, CH_2N), 3.70 м (4H, CH_2O), 7.36 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц), 7.72 д (2H, аромат Н, $J=8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$, δ , м.д.): 1.20 с (1F, COF). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 156.26 (CO, $J_{\text{CF}}=243.5$ Гц), 143.64 (CCH₃), 130.37, 128.08, 127.83 (Ar), 66.58 (OCH₃), 46.90 (NCH₂), 21.32 (CH₃). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1710 (COF).

Найдено, %: С 53.14; Н 5.49; N 10.18; S 11.69. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 53.32; Н 5.59; N 10.36; S 11.86.

5-(4-хлорфенил)-1-фенил-4Н-1λ⁴-[1,2,4,6]тиа-триазин-3-он (V а). К раствору 0.64 г (3.38 ммоль) фторангидрида (N-фторформил)фенилиминосульфиновой кислоты в 15 мл сухого ацетонитрила в течение 5 мин прибавляли по каплям при перемешивании 0.53 г (3.38 ммоль) пара-хлорбензами-

дина и 0.68 г (6.76 ммоль) триэтиламина в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при 20 °С. Выпавший осадок красно-бурого цвета отфильтровали, промыли ацетонитрилом (2×5 мл) и хлороформом (2×2 мл) и сушили в вакууме (0.02 мм рт.ст.). Получено 0.61 г (59.4 %) кристаллического вещества бледно-розового цвета. Т.пл. 219 °С. Спектр ПМР (DMSO- d^6 , δ , м.д.): 7.25–7.50 м (5H), 7.71 м (2H), 8.04 м (2H), 11.33 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d^6 , δ): 164.64 (CN₂), 153.55 (CO), 141.99 (CCl), 137.98 (CS), 131.88, 130.39, 129.81, 129.74, 128.67, 125.19 (Ar).

Найдено, %: С 55.25; Н 3.30; Cl 11.62; N 13.68; S 10.43. C₁₄H₁₀ClN₃OS. Вычислено, %: С 55.35; Н 3.32; Cl 11.67; N 13.83; S 10.56.

5-(4-хлорфенил)-1-(4-нитрофенил)-4H-1 λ^4 -[1,2,4,6]тиатриазин-3-он (V б). К раствору 1.51 г (6.5 ммоль) фторангидрида (N-фторформил)-*para*-нитрофенилиминосульфиновой кислоты в 5 мл сухого ацетонитрила в течение 5 мин при перемешивании прибавляли по каплям смесь 1.0 г (6.5 ммоль) *para*-хлорбензамидина и 1.31 г (13.0 ммоль) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при 20 °С. Выпавший осадок красно-бурого цвета отфильтровали и промыли диметилсульфоксидом (2×5 мл), а затем ацетоном и сушили в вакууме (0.02 мм рт.ст.). Выход 1.3 г (57.3 %). Кристаллическое вещество бледно-розового цвета, т.пл. 252 °С (разл.). Спектр ПМР: (CDCl₃, δ , м.д.): 7.86 д (2H, $^3J=8.1$ Гц), 7.93 д (2H, $^3J=8.1$ Гц), 7.98 д (2H, $^3J=9.0$ Гц), 8.40 д (2H, $^3J=9.0$ Гц), 11.46 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d^6 , δ): 165.73 (CN₂), 153.73 (CO), 149.46

(CNO₂), 148.67 (CS), 138.44 (CCl), 130.30, 130.16, 128.92, 127.09, 124.97 (Ar).

Найдено, %: С 47.62; Н 2.60; Cl 9.98; N 15.28; S 9.21. C₁₄H₉ClN₄O₃S. Вычислено, %: С 48.21; Н 2.60; Cl 10.17; N 16.06; S 9.19.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що взаємодія арилтрифторосульфуранив з N-триметил-силілізоціанатом приводить до утворення фтороангидридів (N-фтороформіл)-ариліміносульфінових кислот. Показано, що останні легко взаємодіють з *para*-хлоробензамідіном з утворенням представників маловивченої гетероциклічної системи — 5-(4-хлорофеніл)-1-арил-4H-1 λ^4 -[1,2,4,6]тіатриазин-3-онів.

SUMMARY. It was found that the reaction of arylsulfur trifluorides with N-trimethylsilylisocyanate leads to the formation of (N-fluoroformyl)sulfinimidoyl fluorides. It was shown that the obtained compounds easily react with *p*-chlorobenzamidine to form a new representative of scantily explored heterocyclic system, 5-(4-chlorophenyl)-1-aryl-4H-1 λ^4 -[1,2,4,6]thiatriazin-3-ones.

1. *Duncan L.G.* // Inorg. Chem. -1970. -9, № 4. -P. 987—989.
2. *Марковский Л.Н., Пашинник В.Е., Кирсанова Н.А.* // Журн. орган. химии. -1977. -13, № 5. -С. 1048—1051.
3. *Пашинник В.Е., Козел В.Н., Шермолович Ю.Г.* // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3—4. -С. 64—69.
4. *Pat. WO 96/01814, CO7D 285/00, 417/00, C07F 7/10, A01N 43/72, 55/10.* -Publ. 25.01.96. С.А. -1996. -124. - 289582с.
5. *Pat. WO 97/25318, CO7D 285/00, A01N 43/72.* -Publ. 17.07.97. С.А. -1997. -127. -161840е.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 24.12.2008