

УДК 547.869

О.І. Майборода, В.М. Брицун

### НОВИЙ МЕТОД ЦИКЛІЗАЦІЇ N-(3-АРИЛ-2-ПРОПЕНОЇЛ)-N-R<sup>1</sup>-N'-R<sup>2</sup>-ТІОСЕЧОВИН В 2-(R<sup>2</sup>-ІМІНО)-3-R<sup>1</sup>-6-АРИЛ-2,3,5,6-ТЕТРАГІДРО-4H-1,3-ТІАЗИН-4-ОНИ

Встановлено, що N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R<sup>1</sup>-N'-R<sup>2</sup>-тіосечовини при нагріванні в ацетоні, насиченому хлороводнем, циклізуються в гідрохлориди 2-(R<sup>2</sup>-іміно)-3-R<sup>1</sup>-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів. Запропоновано ймовірну схему механізму цієї реакції.

Відомо, що похідним 2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону притаманна висока пестицидна активність [1—5]. Одним із найдоступніших і найзручніших способів синтезу сполук цього класу є внутрішньомолекулярна циклізація N-(3-R<sup>1</sup>-2-пропеноїл)-N'-R<sup>2</sup>-тіосечовин (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>= H, Alk, Ar) [1, 6—13]. Але легкість циклізації цих N-ацилтіосечовин суттєво залежить від їх будови: якщо ацилтіосечовина — похідна слабоосновного вторинного аміну (дифеніламіну), то реакція відбувається при короткочасному нагріванні (1 год в киплячому бензолі) [6]. У випадку похідних високоосновних амінів (аміаку, N-метиланіліну, диметиламіну) для її перебігання потрібне тривале нагрівання в киплячому толуолі [7] або витримування в присутності каталізаторів — ефірату трьохфтористого бору [8] чи гідриду літію (етилату натрію) в диметилформаміді (безводному етанолі) [9—11].

Слід зазначити, що циклізація N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R<sup>1</sup>-N'-R<sup>2</sup>-тіосечовин ніким не досліджувалась, незважаючи на те, що використання таких субстратів, на відміну від N-(3-R<sup>1</sup>-2-пропеноїл)-N'-R<sup>2</sup>-тіосечовин, дає можливість синтезувати 1,3-тіазин-4-они з арильними (алкільними) замісниками в положенні 3 тіазинового кільця.

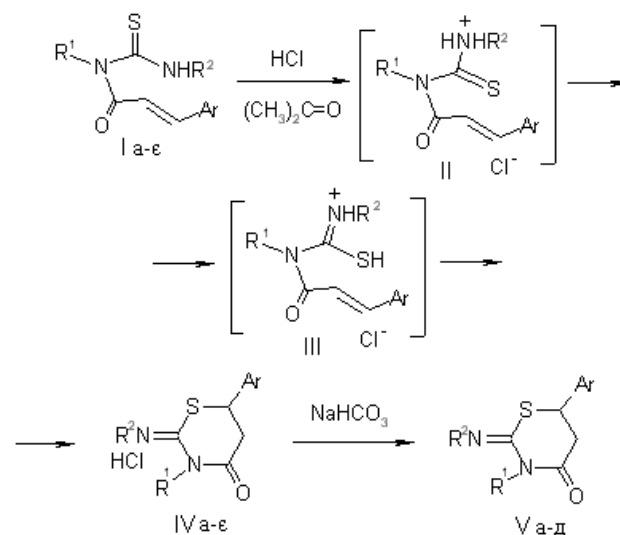
Встановлено, що, на відміну від N-(3-R<sup>1</sup>-2-пропеноїл)-N'-R<sup>2</sup>-тіосечовин [6—9], N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R<sup>1</sup>-N'-R<sup>2</sup>-тіосечовини (I а–є) не циклізуються ні при кип'ятінні їх толуольного розчину, ні при витримуванні 0.5 год при 160 °С.

Нами розроблено метод циклізації N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R<sup>1</sup>-N'-R<sup>2</sup>-тіосечовин (I а–є) в гідрохлориди 2-(R<sup>2</sup>-іміно)-3-R<sup>1</sup>-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів (IV а–є), який полягає у нагріванні їх ацето- нового розчину в присутності хлороводню. Продукти реакції при цьому утворюються у вигляді нерозчинних в ацетоні гідрохло-

ридів (IV а–є) з виходом 64—87 %. Вільні основи (V а–д) з гідрохлоридів (IV а–є) можна отримати дією на останні 10 %-м водним розчином гідрокarbonату натрію з виходом 80–90 %.

Використання хлороводню, який є доступною сполукою, в якості циклізуючого реагента має незаперечні переваги перед вживанням з цією метою таких каталізаторів, як ефірат трьохфтористого бору [8] чи етилат натрію в безводному етанолі [12].

Схема проведених нами перетворень:



I а, IV а, V а: R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; I б, в, г, д, IV б, в, г, д, V б, в, г, д: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; I е, є, IV е, є: R<sup>1</sup>=H; I а, б, д, е, IV а, б, д, є, V а, б, д: R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; I в, г, є, IV в, г, є, V в, г: R<sup>2</sup>=H; I а, б, є, є, IV а, б, є, є: Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; I в, IV в, V в: Ar=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; I г, IV г, V г: Ar=4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; I д, IV д, V д: Ar=2-тієніл.

Будова 2-(R<sup>2</sup>-іміно)-3-R<sup>1</sup>-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів (V а–д) та гідрохлоридів (IV

а-є) доведена за допомогою ІЧ-, ЯМР  $^1\text{H}$ -, ЯМР  $^{13}\text{C}$ - спектроскопії, а склад підтверджено елементним аналізом.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  1,3-тіазин-4-онів IV а-є і V а-д проявляються мультиплетні сигнали системи АВХ групи  $\text{CH}_2\text{-CH}$  (відповідно 3.12—3.46, 3.42—3.82 і 4.51—5.74 м.д.). В ІЧ-спектрах усіх синтезованих сполук характеристичними є смуги поглинання груп  $\text{C=N}$  і  $\text{C=O}$  (відповідно 1600—1640 і 1685—1720  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  сполуки V б хімічний зсув сигналу вуглецю  $\text{C}^6$  (41.2 м.д) свідчить про зв'язок  $\text{C}^6\text{-S}$ , підтверджуючи тим самим структуру 1,3-тіазин-4-онів V а-д.

Імовірно, ця реакція перебігає як протонування N-атома тіоамідного фрагменту тіосечовин (I а-є) з утворенням інтермедіату (II). Останній, очевидно, ізомеризується в проміжний продукт (III), в якому відбувається атака меркаптогрупи по активованому подвійному зв'язку, продуктом якої є гідрохлориди (IV а-є).

Запропонований нами метод дозволяє отримувати 2-( $\text{R}^2$ -іміно)-3- $\text{R}^1$ -6-арил-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-они з різними замісниками в положеннях 2,3,6 тіазинового кільця.

Розроблений нами спосіб синтезу 2-( $\text{R}^2$ -іміно)-3- $\text{R}^1$ -6-Ар-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів є економічно доцільнішим і технологічно простішим, ніж методи [8—13], і може знайти використання як препаративний метод в галузі тонкого органічного синтезу.

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  записані на приладі Varian-300 (робоча частота, відповідно, 300 і 75 МГц). ІЧ-спектри зареєстровані на приладі UR-20 в таблетках KBr.

*N*-(3-Арил-2-пропеноїл)-*N*- $\text{R}^1$ -*N'*- $\text{R}^2$ -тіосечовини (I а-є) синтезували реакцією  $\text{N-R}^1\text{-N}'\text{-R}^2$ -тіосечовини з 3-арил-2-пропеноїлхлоридами в суходо піридині по методикам [14, 15].

Циклізація *N*-(3-арил-2-пропеноїл)тіосечовин (I а-є) в гідрохлориди 2-( $\text{R}^2$ -іміно)-3- $\text{R}^1$ -6-арил-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів (IV а-є). Через розчин 0.005 моль *N*-ацилтіосечовини (I а-є) в 10 мл сухого ацетону при 50 °С впродовж 10—20 хв пропускали сухий хлороводень. Реакційну масу охолоджували і відфільтровували гідрохлорид IV а-є.

Гідрохлорид 3-метил-2-метиліміно-6-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону (IV а). Вихід 0.976 г (72 %), т.пл. 163—165 °С. ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1330, 1365, 1420, 1465, 1580, 1640, 1750, 2950—3070, 3400. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 3.12 с (3H, 2- $\text{NCH}_3$ ), 3.28 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 3.42 с (3H, 3- $\text{NCH}_3$ ), 3.56 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 5.21 м (1H,

$\text{H}^6$ ), 7.44 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 11.13 уш.с (1H,  $\text{N-HCl}$ ).

Знайдено, %: C 53.02; H 5.82; N 10.07.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OS}$ . Обчислено, %: C 53.23; H 5.58; N 10.35.

Гідрохлорид 2-метиліміно-3,6-дифеніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону (IV б). Вихід 1.249 г (75 %), т.пл. 160—162 °С. ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1360, 1380, 1460, 1490, 1590, 1640, 1740, 2900—3300. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 3.01 с (3H, 2- $\text{NCH}_3$ ), 3.37 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 3.76 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 5.52 м (1H,  $\text{H}^6$ ), 7.35 м (3H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.55 м (7H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 11.17 уш.с (1H,  $\text{N-HCl}$ ).

Знайдено, %: C 61.08; H 5.42; N 8.13.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OS}$ . Обчислено, %: C 61.35; H 5.15; N 8.42.

Гідрохлорид 2-іміно-6-(4-фторфеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону (IV в). Вихід 1.112 г (66 %), т.пл. 175—177 °С. ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1390, 1520, 1600, 1720, 2900—3200, 3400. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 3.39 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 3.82 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 5.55 м (1H,  $\text{H}^6$ ), 7.31—7.42 м (4H, Ar), 7.58 м (5H, Ar), 11.00 уш.с (2H,  $\text{N-HCl}$ ).

Знайдено, %: C 56.91; H 4.42; N 8.07.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClFN}_2\text{OS}$ . Обчислено, %: C 57.06; H 4.19; N 8.32.

Гідрохлорид 2-іміно-6-(4-метоксифеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону (IV г). Вихід 1.117 г (64 %), т.пл. 186—188 °С. ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1320, 1390, 1520, 1600, 1720, 2900—3100, 3400. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 3.38 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 3.79 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.81 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 5.43 м (1H,  $\text{H}^6$ ), 7.02 д (2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ , *J*=10.1), 7.43 м (4H, Ar), 7.57 м (3H, Ar), 10.65 уш.с (2H,  $\text{N-HCl}$ ).

Знайдено, %: C 58.74; H 4.76; N 8.08.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: C 58.53; H 4.91; N 8.03.

Гідрохлорид 2-метиліміно-6-(2-тієніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону (IV д). Вихід 1.119 г (66 %), т.пл. 195—197 °С. ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1370, 1420, 1460, 1490, 1580, 1600, 1740, 2900—3100. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.99 с (3H, 2- $\text{NCH}_3$ ), 3.58 м (2H,  $\text{H}^5$ ), 5.74 м (1H,  $\text{H}^6$ ), 7.08 м (1H,  $\text{H}_{\text{ет-4}}$ ), 7.27 м (3H, Ar), 7.49 м (3H, Ar), 7.61 м (1H, Ar), 11.10 уш.с (1H,  $\text{N-HCl}$ ).

Знайдено, %: C 52.93; H 4.40; N 8.01.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OS}_2$ . Обчислено, %: C 53.17; H 4.46; N 8.27.

Гідрохлорид 2-метиліміно-6-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-ону (IV е). Вихід 0.848 г (66 %), т.пл. 182—184 °С. ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1350, 1385, 1460, 1500, 1550, 1640, 1740, 2900—3100. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 3.08 с (3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.35 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 3.55 м (1H,  $\text{H}^5$ ), 5.37 м (1H,  $\text{H}^6$ ), 7.46 м (5H, Ph), 11.10 уш.с (2H,  $\text{NH-HCl}$ ).

Знайдено, %: C 51.68; H 4.83; N 11.20.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{OS}$ . Обчислено, %: C 51.46; H 5.10; N 10.91.

Гідрохлорид 2-аміно-6-феніл-5,6-дигідро-4H-1,

3-тіазин-4-ону (IV ε). Вихід 1.053 г (87 %), т.пл. 232—234 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1310, 1380, 1400, 1430, 1490, 1580, 1640, 1720, 2900—3200. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J, Гц): 3.12 м (1H, H<sup>5</sup>), 3.51 м (1H, H<sup>5</sup>), 5.32 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.45 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 11.17 уш.с (3H, NH<sub>2</sub>·HCl).

Знайдено, %: С 49.23; Н 4.82; N 11.39. С<sub>10</sub>H<sub>11</sub>·ClN<sub>2</sub>OS. Обчислено, %: С 49.48; Н 4.57; N 11.54.

Перетворення гідрохлоридів (IV а-д) в 4H-1,3-тіазин-4-они (V а-д). Суспензію 0.005 моль гідрохлориду IV а-д в 30 мл 10 %-го водного розчину NaHCO<sub>3</sub> перемішували 0.5 год, осад V а-д відфільтровували і сушили.

3-Метил-2-метиліміно-6-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V а). Вихід 1.03 г (88 %), т.пл. 90—92 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1345, 1400, 1460, 1490, 1600, 1670, 2900—3000, 3250. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Гц): 3.16 с (3H, =NCH<sub>3</sub>), 3.21 м (2H, H<sup>5</sup>), 3.56 с (3H, 3-NCH<sub>3</sub>), 4.51 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.38 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Знайдено, %: С 61.69; Н 5.83; N 12.19. С<sub>12</sub>H<sub>14</sub>·N<sub>2</sub>OS. Обчислено, %: С 61.51; Н 6.02; N 11.96.

2-Метиліміно-3,6-дифеніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V б). Вихід 1.332 г (90 %), т.пл. 190—192 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1340, 1390, 1400, 1450, 1490, 1605, 1670, 3000, 3100. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Гц): 3.07 с (3H, =NCH<sub>3</sub>), 3.36 м (2H, H<sup>5</sup>), 4.72 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.17 м (3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.44 м (7H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 38.2 (NCH<sub>3</sub>), 41.2 (C<sup>6</sup>), 43.4 (C<sup>5</sup>), 127.7, 128.3, 129.1, 129.2, 129.5, 129.6, 137.6, 139.0, 152.0 (C<sup>2</sup>), 169.6 (C<sup>4</sup>).

Знайдено, %: С 69.16; Н 5.63; N 9.21. С<sub>17</sub>H<sub>16</sub>·N<sub>2</sub>OS. Обчислено, %: С 68.89; Н 5.44; N 9.45.

2-Іміно-6-(4-фторфеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V в). Вихід 1.29 г (86 %), т.пл. 192—194 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1370, 1425, 1470, 1520, 1580, 1600, 1690, 3080, 3300. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 3.17 м (1H, H<sup>5</sup>), 3.51 м (1H, H<sup>5</sup>), 5.03 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.14 м (2H, Ar), 7.23 м (2H, Ar), 7.42 м (3H, Ar), 7.54 м (2H, Ar), 9.10 с (=NH).

Знайдено, %: С 64.22; Н 4.43; N 9.18. С<sub>16</sub>H<sub>13</sub>·FN<sub>2</sub>OS. Обчислено, %: С 63.98; Н 4.36; N 9.33.

2-Іміно-6-(4-метоксифеніл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V з). Вихід 1.373 г (88 %), т.пл. 205—207 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1310, 1370, 1420, 1460, 1490, 1520, 1580, 1600, 1690, 3000, 3300. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J, Гц): 3.12 м (1H, H<sup>5</sup>), 3.42 м (1H, H<sup>5</sup>), 3.77 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 4.94 м (1H, H<sup>6</sup>), 6.95 д (2H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J=8.4), 7.15 м (2H, Ar), 7.41 м (5H, Ar), 9.17 с (=NH).

Знайдено, %: С 65.43; Н 4.97; N 9.09. С<sub>17</sub>H<sub>16</sub>·N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Обчислено, %: С 65.36; Н 5.16; N 8.97.

2-Метиліміно-6-(2-тіснїл)-3-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-он (V д). Вихід 1.208 г (80 %), т.пл. 153—155 °С. ІЧ-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1350, 1410, 1460, 1490, 1610, 1685, 2900—3000, 3080. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 3.07 с (3H, =NCH<sub>3</sub>), 3.46 м (2H, H<sup>5</sup>), 4.96 м (1H, H<sup>6</sup>), 7.01 м (1H, Ar), 7.11 м (3H, Ar), 7.33—7.44 м (4H, Ar).

Знайдено, %: С 59.74; Н 4.40; N 9.49. С<sub>15</sub>H<sub>14</sub>·N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Обчислено, %: С 59.58; Н 4.67; N 9.26.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що N-(3-арил-2-пропеноїл)-N-R<sup>1</sup>-N<sup>2</sup>-R<sup>2</sup>-тиомочевини при нагріванні в ацетоне, насиченом хлороводородом, циклізуються в гідрохлориди 2-(R<sup>2</sup>-іміно)-3-R<sup>1</sup>-2,3,5,6-тетрагідро-4H-1,3-тіазин-4-онів. Предложена вероятная схема механизма этой реакции.

SUMMARY. It was established that N-(3-aryl-2-propenoyl)-N-R<sup>1</sup>-N<sup>2</sup>-R<sup>2</sup>-thioureas are transformed in the hydrochlorides of 2-(R<sup>2</sup>-imino)-3-R<sup>1</sup>-2,3,5,6-tetrahydro-4H-1,3-thiazin-4-ones under heating in the acetone in presence of hydrochlorine. The probable scheme of the reaction mechanism is proposed.

1. Dzurilla M., Kutschy P., Tewati J.P., Ruzinsky M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1998. -**63**, № 1. -P. 94—102; Chem. Abstr. -1998. -**128**. -244002e.
2. Coombs M.E. U.S. 4,839,356 (1989); Chem. Abstr. -1989. -**111**. -214497b.
3. Gilkerson T., Jennens D., Coombs M.E. Eur. Pat. EP 245,901 (1987); Chem. Abstr. -1988. -**108**. -131835x.
4. Kawasaki T., Immaru D., Osaka Y et al. Eur. Pat. 50,003 (1982); Chem. Abstr. -1982. -**97**. -92300b.
5. Dzurilla M., Kutschy P., Koscik D. et al. // Chem. Pap. -1990. -**44**, № 1. -P. 45—50; Chem. Abstr. -1990. -**113**. -115217v.
6. Dzurilla M., Kristian P., Kutschy P. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1980. -**45**, № 11. -P. 2958—2964; Chem. Abstr. -1981. -**94**. -175017d.
7. Imrich J., Kristian P. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1982. -**47**. -P. 3268—3282; Chem. Abstr. -1983. -**98**. -160657w.
8. Dzurilla M., Kutschy P., Kristian P. // Synthesis. -1985. -**10**. -P. 933, 934.
9. Dzurilla M., Kutschy P., Tewati J.P., Ruzinsky M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1998. -**63**, № 1. -P. 94—98; Chem. Abstr. -1998. -**128**. -244002.
10. Koscik D., Dzurilla M., Kutschy P. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1993. -**58**. -P. 893—901; Chem. Abstr. -1993. -**119**. -249897z.
11. Elghandour A.H., Ramiz A.A., Ghazlan S.A., Elmoghayar M.R. // Liebigs Ann. Chem. -1988. -**10**. -P. 983—988.

12. Синекоков А.П., Сергеева М.Е. // Журн. орган. химии. -1967. -3. -С. 1468—1471.  
 13. Dzurilla M. Kutschy P., Imrich J., Koscik D. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1991. -56, № 6. -P. 1287—1294; Chem. Abstr. -1991. -115. -92211р.

14. Kristian P., Kutschy P., Dzurilla M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1979. -44, № 4. -P. 1324—1333.  
 15. Dixon A.E. // J. Chem. Soc. -1895. -67. -P. 1040—1044.

Київський національний університет технологій та дизайну  
 Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 25.12.2006

УДК 541.128:547.422:547.292:547.233

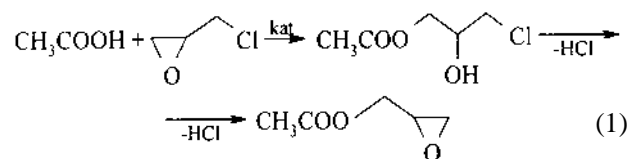
Е.Н. Швед, В.В. Усачев, Е.И. Козорезова

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАСКРЫТИЕ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА ПРИ АЦИДОЛИЗЕ ЭПИХЛОРИДРИНА УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ И ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ

Исследовано влияние температуры, природы и концентрации катализатора на скорость раскрытия оксиранового цикла в реакции эпихлоргидрина с уксусной кислотой в присутствии органических оснований. Предложен механизм каталитического раскрытия оксиранового цикла.

Карбоновые кислоты, их гидроксикальковые и глицидиловые эфиры используются для получения лекарственных препаратов, лакокрасочных покрытий нового поколения для металлов, кожи и дерева, эпоксидных смол, устойчивых к колебаниям температуры, действию химических реагентов, ультрафиолета [1—3].

Мономеры эпоксидных смол на основе карбоновых кислот получают ацидолизом 1-хлор-2,3-эпоксипропана (эпихлоргидрина — ЭХГ) с последующим дегидрохлорированием хлоргидринового эфира [1, 2, 4]:



В качестве катализаторов основной природы для данной реакции используются ацетаты металлов и аммония [4—6], в ряде случаев аммониевые соли или амины [4, 7]. В случае ацетатов реакцию проводят при достаточно высокой температуре (80—120 °С) [4, 6]. Использование четвертичных аммониевых солей [8] или аминов позволяет снизить температуру изучаемой реакции (1) на 20—30 °С. Известные закономерности по влиянию структуры тетраалкиламмониевых солей и аминов на скорость раскрытия оксиранового цикла нуклео-

фильными реагентами достаточно разрознены. Так, для ряда серий [6] наблюдается заметное влияние структуры катиона тетраалкиламмониевой соли на скорость реакции, для других аналогичных серий [9, 10] каталитическая активность тетраалкиламмоний галогенидов не зависит от природы катиона, но зависит от природы аниона.

Цель настоящей работы — изучение кинетики и механизма каталитического ацидолиза эпихлоргидрина в присутствии тетраалкиламмоний галогенидов, третичных алифатических и жирноароматических аминов, пиридинов. В качестве объекта исследования выбрано взаимодействие уксусной кислоты с ЭХГ, который является и реагентом, и растворителем.

Исследования проводились в интервале температур 30—60 °С в условиях избытка 1-хлор-2,3-эпоксипропана. Контроль за ходом реакции осуществляли по убыли концентрации уксусной кислоты.

Эпихлоргидрин (т.кип. 116—116.5 °С), уксусную кислоту (т.кип. 118—118.5 °С), четвертичные аммониевые соли очищали по ранее описанным методикам [8]. Амины перегоняли при пониженном давлении [11].

Растворы катализатора и уксусной кислоты в эпихлоргидрине, приготовленные по точным навескам, термостатировали в течение 10 мин, затем смешивали их и начинали отсчет времени реакции. Через необходимый промежуток времени реакцию