

А. Т. Аюпова, Н. А. Алиев

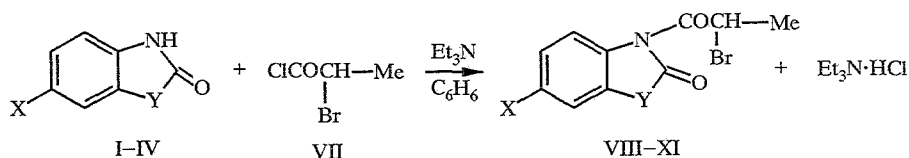
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
БЕНЗОКСАЗОЛИН(БЕНЗОТИАЗОЛИН)ОНОВ И -ТИОНОВ
С α -БРОМПРОПИОНИЛХЛОРИДОМ**

Показано, что при взаимодействии бензоксазолин(бензотиазолин)онов с α -бромпропионилхлоридом протекает N-ацилирование, а в случае бензоксазолин(бензотиазолин)тионов наряду с этой реакцией имеет место S-алкилирование.

Известно, что ацилирование бензоазолинонов и бензоазолинтионов можно осуществить, используя ангидриды и хлорангидриды кислот [1], изоцианаты и изотиоцианаты [2], карбамоилхлориды [3], а также с помощью переацилирования [4]. В реакциях бензоксазолинонов с α,β -дихлорпропионилхлоридом наряду с ацилированием протекает алкилирование [5].

В настоящей работе изучено взаимодействие бензоксазолинона (I), его 6-хлор- (II) и 6-бром (III) замещенных, а также бензотиазолинона (IV), бензоксазолинтиона (V) и бензотиазолинтиона (VI) с α -бромпропионилхлоридом (VII). Реакции осуществляли в среде сухого бензола в присутствии триэтиламина с использованием эквимолярных количеств исходных реагентов.

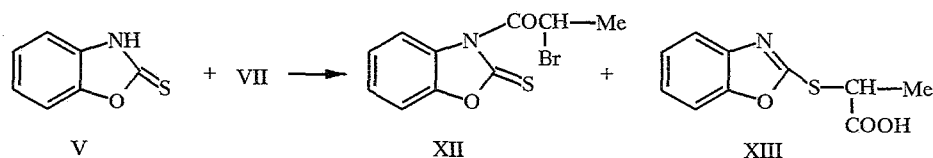
При взаимодействии соединений I—IV с α -бромпропионилхлоридом получены продукты их ацилирования — N-(α -бромпропионил)бензоксазолиноны (VIII—X) и N-(α -бромпропионил)бензотиазолинон (XI).



I, VIII X = H, Y = O; II, IX X = Cl, Y = O; III, X X = Br, Y = O; IV, XI X = H, Y = S

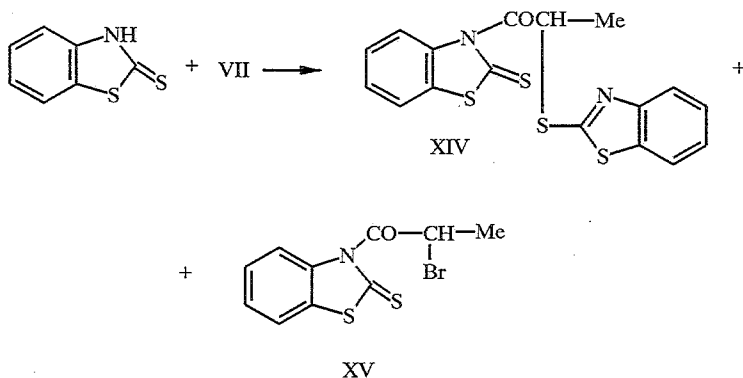
В масс-спектрах продуктов VIII—XI имеются пики, соответствующие их молекулярным ионам (таблица). В спектрах ПМР этих соединений сигналы протонов метильной группы имеют вид дублета при 1,6...1,8, метиновой группы — квадруплета при 4,5...4,8; мультиплетный сигнал ароматических протонов находится в области 7,1...7,6 м. д.

В случае бензоксазолинтиона V в основном выделен продукт N-ацилирования (XII), а также небольшое количество продукта S-алкилирования (XIII).



Максимум в УФ спектре соединения XII при 300 нм указывает на N-замещение, а максимум в спектре соединения XIII при 287...289 нм — на S-замещение [6].

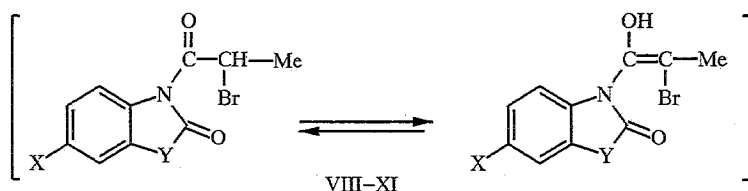
В масс-спектрах соединений XII, XIII имеются пики молекулярных ионов M^+ 286 и 223 соответственно. Поглощение в области 1670 и 3300...3500 cm^{-1} для кислоты XIII свидетельствует о наличии карбонильной и гидроксильной групп. Поглощение карбонильной группы соединения XII обнаруживается при 1695 cm^{-1} .



Основным продуктом реакции бензотиазолинтiona VI с α -бромпропионилхлоридом является N-[α -(2'-бензотиазолилтio)пропионил]бензотиазолинтion (XIV) ($\lambda_{1max} = 268...289$ нм, $\lambda_{2max} = 300...312$ нм), который выпадает в виде светло-желтого осадка. В бензольном растворе остается N-(α -бромпропионил)бензотиазолинтion (XV) ($\lambda_{max} = 310...312$ нм).

При осуществлении подобной реакции с соединениями I—IV в избытке последних образование продуктов типа XIV не наблюдалось. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что в возникающих бромацилпроизводных VIII—XI атом брома дезактивирован за счет енолизации [5].

Использование в качестве растворителя бензола (диэлектрическая постоянная 2,3) способствует сдвигу равновесия в сторону енольной формы.



Строение соединений XIV, XV подтверждено масс-спектрами, где отмечены пики молекулярных ионов M^+ 388 и 302 соответственно. Наличие в масс-спектре интенсивного фрагмента с m/z 223 подтверждает выбранную структуру соединения XIV.

Таким образом, при ацилировании соединений V, VI, содержащих тиоамидный фрагмент $S=C-NH$, определяющий их двойственную реакционную способность, выделены продукты N-ацилирования и S-алкилирования. Тенденция образования последних при проведении реакции в малополярных растворителях отмечена при алкилировании азолидинов [7, 8].

Характеристики синтезированных соединений VIII—XV

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °C (растворитель для перекристаллизации)	R _F *	M ⁺	Выход, %
		C	H	N				
VIII	C ₁₀ H ₈ BrNO ₃	<u>43.9</u> 44,4	<u>2.71</u> 2,96	<u>4.95</u> 5,18	90...92 (метанол)	0,68	270	45
IX	C ₁₀ H ₇ ClBrNO ₃	<u>39.0</u> 39,3	<u>2.12</u> 2,29	<u>4.00</u> 4,59	123...125 (этанол)	0,75	304...306	57
X	C ₁₀ H ₇ Br ₂ NO ₃	<u>35.0</u> 34,38	<u>1.92</u> 2,01	<u>3.98</u> 4,01	128...130 (этанол)	0,80	349	59
XI	C ₁₀ H ₈ BrNO ₂ S	<u>40.9</u> 41,9	<u>2.35</u> 2,79	<u>4.12</u> 4,89	75...80 (бензол)	0,53	286	37
XII	C ₁₀ H ₈ BrNO ₂ S	<u>39.9</u> 41,9	<u>2.05</u> 2,79	<u>4.27</u> 4,89	102...103 (метанол)	0,42	286	13
XIII	C ₁₀ H ₉ NO ₃ S	<u>52.9</u> 53,8	<u>3.98</u> 4,03	<u>6.11</u> 6,27	140...142 (этанол)	0,28	223	12
XIV	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₅ S ₄	<u>56.25</u> 57,73	<u>2.98</u> 3,09	<u>7.01</u> 7,21	318...320	—	388	25
XV	C ₁₀ H ₈ BrNOS ₂	<u>39.0</u> 39,73	<u>2.12</u> 2,64	<u>4.02</u> 4,63	302...305	—	302	12

* В системе бензол—метанол, 10 : 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках KBr, УФ спектры — на спектрометре Hitachi EPS-3-T для растворов в этаноле.

Спектры ПМР получены на приборе Jeol-060 HL в дейтерохлороформе и дейтерометаноле, внутренний стандарт ГМДС.

Масс-спектры сняты на спектрометре MX-1303 при ионизирующем напряжении 30 эВ и температуре 150...210 °C с прямым вводом образца в ионный источник. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254, элюент бензол—этанол, 21 : 2. Проявитель 0,5 г KMnO₄ в 2 мл H₂SO₄ и 48 мл воды. Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие бензоксазолинонов I—III и бензотиазолинона IV с α-бромпропионилхлоридом. К суспензии 5 ммоль соединения I—IV в 20 мл сухого бензола, содержащего 5 ммоль триэтиламина, при комнатной температуре и энергичном перемешивании добавляют по каплям 5 ммоль α-бромпропионилхлорида VII в небольшом количестве сухого бензола. Смесь выдерживают на кипящей водяной бане 2 ч. Выпавший хлоргидрат триэтиламина отфильтровывают, бензол упаривают, а оставшиеся продукты VIII—XI перекристаллизовывают из соответствующего растворителя (таблица).

Взаимодействие бензотиазолина VI и бензоксазолинтiona V с α-бромпропионилхлоридом. К раствору 1,67 г (10 ммоль) соединения VI в 40 мл сухого бензола, содержащего 1,01 г (10 ммоль) триэтиламина, при перемешивании добавляют по каплям 1,72 г (1 ммоль) α-бромпропионилхлорида в 10 мл бензола. К концу добавления хлоранигида начинается выпадать светло-желтый осадок. Реакционную смесь дополнительно выдерживают на кипящей водяной бане 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и горячим метанолом, высушивают, получают 0,8 г продукта XIV. Бензольный фильтрат упаривают, остаток промывают горячим спиртом, сушат, получают 0,3 г продукта XV.

Реакцию соединения V с α-бромпропионилхлоридом проводят аналогично. Выпавший после упаривания бензола осадок обрабатывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, нерастворившийся осадок отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют 4 н. соляной кислотой, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из этанола и получают 0,3 г продукта XIII. Не растворившийся в растворе бикарбоната натрия осадок перекристаллизовывают из метанола, получают 0,7 г продукта XII.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Н. А., Иванов С. Н., Мельников Н. Н., Швецов-Шиловский Н. И. // ХГС. — 1967. — № 3. — С. 429.
2. Познанская Н. А., Массальская А. В., Швецов-Шиловский Н. И., Мельников Н. Н., Гранжин Б. А., Лактионова С. К., Иванова С. Н. Деп. НИИТЭХим. № 24974; РЖХим. — 1974. — № 20. — Ж299.
3. Пат. 482403 Швейц. // РЖХим. — 1970. — № 17. — С. 628.
4. Мельников Н. Н., Алиев Н. А., Афлятунова Р. Г., Ешимбетов Ж. // Химические средства защиты растений. — 1973. — № 4. — С. 59.
5. Алиев Н. А., Иванова С. Н., Мельников Н. Н., Швецов-Шиловский Н. И., Васильева А. У. // ХГС. — 1967. — № 6. — С. 996.
6. Алиев Н. А., Гиясов К. // Регуляторы роста растений и гербициды. — Ташкент: Фан, 1978. — С. 14.
7. Гинак А. И., Бармина В. В., Вьюнов К. А., Сочилин Е. Г. // ЖОХ. — 1970. — Т. 40. — С. 942.
8. Шевелев С. А. // Успехи химии. — 1970. — Т. 39. — С. 1773.

*Институт химии растительных веществ
АН Республики Узбекистан, Ташкент 700170*

*Поступило в редакцию 22.01.98
После переработки 12.05.98*