

УДК 547.491.6

## РЕАКЦИЯ ПЕРЕИМИНИРОВАНИЯ КАК ПУТЬ К НОВЫМ С-ЗАМЕЩЕННЫМ 1,4,3,5-ОКСАТИАДИАЗИН-4,4-ДИОКСИДАМ

Сажина Е.Н.

ГОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», Н.Новгород, Россия (603950, Н.Новгород, ГСП-41, ул. Минина, 24), e-mail: [nntu@nntu.nnov.ru](mailto:nntu@nntu.nnov.ru)

Исследовано взаимодействие большого ряда цианосодержащих соединений (нитрилов, тиоцианатов и N, N-дизамещенных цианамидов) с 2,6-дизамещенными 1,4,3,5-оксатиадiazин-4,4-диоксидами. Выявлены общие закономерности протекания и границы осуществимости этой реакции, определяемые электронными свойствами заместителей в диоксиде и цианиде. Замена иминного фрагмента протекает в диоксидах, имеющих сильные акцепторные заместители R<sup>1</sup> (CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) и слабые акцепторные или донорные заместители R<sup>2</sup> (4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>), при действии реагентов с относительно более нуклеофильными цианогруппами (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHS, пиперидино, диэтиламино, морфолино), с одной стороны, и сильноакцепторными радикалами (CCl<sub>3</sub>) – с другой. Строение продуктов переиминирования доказано методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, данными элементного анализа. В диоксидах с двумя сильноакцепторными заместителями в реакциях с достаточно нуклеофильными цианогруппами меняется направления реагирования и замены иминного фрагмента не происходит.

Ключевые слова: гетероциклические аддукты, цианамиды, замена иминного фрагмента.

## TRANSIMINATION REACTION AS A WAY TO NOVEL C-SUBSTITUTED 1,4,3,5-OXATHIADIAZIN-4,4-DIOXIDES

Sazhina E.N.

Nizhegorodski state technical university the name of R.E. Alekseev, N.Novgorod, Russia(603950, N.Novgorod, GSP- 41, street of Minina, 24), e - mail: [nntu@nntu.nnov.ru](mailto:nntu@nntu.nnov.ru)

The interaction of a large number cyanide compounds (nitriles, thiocyanates and N, N-disubstituted cyanamides) with 2,6-disubstituted 1,4,3,5-oxathiadiazin-4,4-dioxides. The general regularities of the border and the feasibility of this reaction. It depends on the electronic properties of the substituents in the dioxide and cyanide. Replacing imine fragment occurs dioxide with strongly acceptor groups R<sup>1</sup> (CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) and with weak acceptor or donor groups R<sup>2</sup> (4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>). The reaction takes place under the action of a nucleophilic reagent with cyanogroups one side (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHS, piperidino, diethylamino, morpholino) and with strong acceptor radicals (CCl<sub>3</sub>) on the other hand. Structure of the reaction products proved by spectroscopic and elemental analysis. Dioxides with two strong acceptor substituents react with a nucleophilic cyanogroups for entirely different mechanism. In this case, the imine moiety substitution occurs.

Keywords: heterocyclic adducts, cyanamides, replacement imine moiety.

Известно, что многие представители классов сульфонилазотсодержащих соединений (сульфонамидины, амиды, гуанидины, мочевины и др.) обладают высокой биологической активностью и применяются в качестве лекарственных препаратов нового поколения пестицидов, эффективных заменителей сахара, а также в других сферах жизнеобеспечения человека [1, 2, 6]. Поэтому разработка методов синтеза новых классов сульфонилазотсодержащих соединений является важной проблемой современной химической науки.

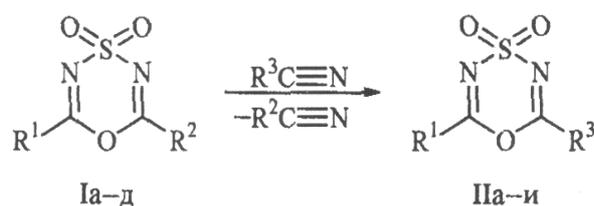
В последние годы в качестве структурных блоков для получения сульфонилазотсодержащих соединений широко используются аддукты, комплексы, реакционные частицы и другие интермедиаты, легко образующиеся при взаимодействии триоксида серы с цианогруппами нитрилов и других цианосодержащих соединений.

Перспективными реагентами в этом плане оказываются гетероциклические аддукты нитрилов и триоксида серы – 2,6-дизамещенные 1,4,3,5-оксатиадазин-4,4-диоксиды [4].

Целью данной работы является изучение новых путей синтеза сульфонилазотсодержащих соединений на основе взаимодействия цианидов с 2,6-дизамещенными 1,4,3,5-оксатиадазин-4,4-диоксидами.

Ранее нами было показано, что 2,6-дизамещенные 1,4,3,5-оксатиадазин-4,4-диоксиды (I) реагируют с дизамещенными цианамидами с образованием различных соединений [4].

В данной работе подробно исследовано влияние природы заместителей ( $R^1$  и  $R^2$ ) в диоксиде (I) и возможность использования по аналогии с цианамидами других классов цианосодержащих реагентов в реакции:



I,  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^2 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (а);  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (б);  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$  (в);  $R^1 = \text{CBr}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$  (г);  $R^1 = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$  (д); II,  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^3 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (а);  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$  (б);  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^3 = (\text{CH}_3)_2\text{CHS}$  (в);  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^3 = \text{пиперидино}$  (г);  $R^1 = \text{CBr}_3$ ,  $R^3 = \text{пиперидино}$  (д);  $R^1 = \text{CBr}_3$ ,  $R^3 = \text{морфолино}$  (е);  $R^1 = \text{CBr}_3$ ,  $R^3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$  (ж);  $R^1 = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $R^3 = \text{пиперидино}$  (з);  $R^1 = R^3 = \text{CCl}_3$  (и).

В качестве реагентов был взят большой ряд соединений, цианогруппы которых, как сильно нуклеофильны (цианамиды, тиоцианаты), так и напротив, характеризуются большим дефицитом электронной плотности (трихлорацетонитрил).

К раствору соответствующего диоксида (I) в бензоле прибавляли эквимольное количество цианида и выдерживали при  $60^\circ\text{C}$  в атмосфере осушенного азота. Смесь выдерживали при этой температуре определенное время. Растворитель удаляли, остаток обрабатывали гексаном. Получили диоксиды (II а-и). Продолжительность реакций, выходы, температуры плавления, ИК-спектры диоксидов (II а-и) приведены в табл. 1, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  диоксидов (II в-д, з) и элементный состав диоксидов (II в, д-з) представлены в табл. 2. ИК-спектры соединений записаны на спектрофотометрах UR-20 и Specord 80-M в метиленхлориде. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Gemini 300 (рабочая частота 300 МГц), внутренний стандарт – ТМС.

Таблица 1

Продолжительность реакции, выходы, температуры плавления и ИК-спектры диоксидов (II а-и)

№ соединения	Время, ч ( $60^\circ\text{C}$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ )	Выход, %	Т. пл. (разл.), $^\circ\text{C}$	ИК-спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	
				$\text{SO}_2$	$\text{C}=\text{N}$

Па	7	96	125-126 <sup>а</sup>	1190, 1350	1635, 1730
Пб	4	97	152-154 <sup>б</sup>	1200, 1400	1640, 1725
Пв	4	95	127	1180, 1350	1635, 1725
Пг	5	85	144 <sup>в</sup>	1170, 1395	1680, 1750
Пд	5	94	152	1180, 1375	1650, 1725
Пе	5	89	178	1185, 1360	1650, 1720
Пж	5	93	139	1180, 1360	1655, 1720
Пз	9	93	138	1185, 1360	1670, 1730
Пи	9	94	146-147	1185, 1385	1720

Примечание. <sup>а</sup> Лит. т. пл. 125-126°C [5]. <sup>б</sup> Лит. т. пл. 153-155°C [5]. <sup>в</sup> Лит. т. пл. 144°C [5].

Таблица 2

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и данные элементного анализа диоксидов (Пв-з)

№ соединения	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д.	Найдено/вычислено, %					Формула
		C	H	Hlg	N	S	
Пв	1.24 д (6H, CH <sub>3</sub> ), 3.12-3.84 м (1H, CH) <sup>а</sup>	23.07 23.11	2.19 2.25	34.21 34.19	4.50 4.49	20.50 20.58	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Пг	1.48-1.84 м (6H, CH <sub>2</sub> ), 3.44-3.82т [4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>б</sup>	-	-	-	-	-	-
Пд	1.75-1.99 м (6H, CH <sub>2</sub> ), 3.50-3.81т [4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>б</sup>	20.75 20.53	2.13 2.15	51.11 51.22	8.81 8.98	6.83 6.88	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Пе	-	17.95 17.90	1.70 1.72	51.10 51.04	8.98 8.94	6.80 6.78	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S
Пж	-	18.48 18.45	1.10 1.11	52.62 52.60	5.25 5.27	7.00 7.08	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
Пз	1.55-1.70 м (6H, CH <sub>2</sub> ), 3.50-3.65т [4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>б</sup>	40.81 40.74	2.60 2.63	24.72 24.78	10.75 10.96	8.32 8.35	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> F <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S

Примечание. <sup>а</sup> Спектр ЯМР <sup>1</sup>H в CDCl<sub>3</sub>. <sup>б</sup> Спектры в ацетоне-d<sub>6</sub>.

В результате работы выявлено, что направление взаимодействия цианогруппы реагента контролируется также, прежде всего, электронными эффектами заместителей в субстрате (I).

Установлено, что замена иминного фрагмента R<sup>2</sup>CN в субстрате протекает при взаимодействии диоксидов (I), имеющих сильные акцепторные группы R<sup>1</sup> (CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)

и слабые электроноакцепторные или донорные группы  $R^2$  (4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>). Это направление реализуется, как правило, при использовании в реакции соединений, имеющих более нуклеофильные цианогруппы по отношению к нитрилу, выделяемому в реакции из цикла диоксида (I).

Также установлено, что при резком увеличении электроноакцепторных свойств заместителя  $R^2$  в диоксиде (I) ( $R^2 = CCl_3$ ) и повышении нуклеофильности цианогруппы в цианиде  $R^3CN$  (при использовании в реакции вместо нитрилов цианамидов) изменяется направление реакции. В этом случае происходит образование 2,4,6-тризамещенных 1,2,3,5-оксатиадиазин-2-оксидов, описанных в работе [3].

Полученные в ходе работы данные позволяют предположить пути протекания реакции. Замещение иминного фрагмента протекает с участием во взаимодействии с цианогруппой электрофильного атома серы и нуклеофильного атома кислорода цикла диоксида (I). Можно полагать, что различия в поведении цианидов, содержащих сильнодонорные группы, с одной стороны, и сильноакцепторные – с другой, обусловлены образованием в реакции различных интермедиатов. Диоксиды (I), имеющие сильноакцепторные ( $R^1 = CCl_3, CBr_3, C_6F_5$ ) и менее акцепторные группы ( $R^2 = 4-NO_2C_6H_4, C_6H_5, CH_2=C(CH_3), CH_3$ ) реагируют с нитрилами, имеющими донорные или слабоакцепторные группы (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), по-видимому, по типу [4+2]-циклоприсоединения.

В реакциях тех же диоксидов с цианамидами и тиоцианатами, цианогруппы которых обладают более высокой нуклеофильностью за счет сильных *para*-донорных групп, большой вклад во взаимодействие вносится за счет координирования атомов серы в диоксиде (I) и азота цианогруппы и реакция идет по типу замещения.

При взаимодействии указанных диоксидов (I) с трихлорацетонитрилом, характеризующимся большим дефицитом электронной плотности на цианогруппе, большой вклад вносится за счет координирования атома кислорода гетероцикла (I) и атома углерода цианогруппы.

Если же исходный диоксид (I) имеет два сильных акцепторных заместителя  $R^1$  и  $R^2$ , его взаимодействие с достаточно нуклеофильными цианогруппами (цианамидами) не приводит к образованию продуктов переиминирования.

Таким образом, выявлены четкие критерии осуществимости реакции 2,6-дизамещенных 1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксидов с нитрилами, тиоцианатами и N,N-дизамещенными цианамидами, селективно протекающей с заменой иминного фрагмента в исходном субстрате соответствующим фрагментом цианида. Эта реакция позволит целенаправленно вводить заместители с заданными свойствами в молекулу диоксида (I), не нарушая ее гетероциклической структуры.

## Список литературы

1. Абрамова Л.И., Титова О.М., Мичурин А.А., Зильберман Е.Н. Синтез водорастворимых биологически активных сополимеров на основе акриламида и сульфониламидинов (мет)акрилового ряда // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1994. – Т. 36, № 12. – С. 2048–2087.
2. Крутошикова А., Угер М. Природные и синтетические сладкие вещества: Пер. со словац. – М.: Мир, 1988. – 120 с.
3. Мичурин А.А., Захаров Л.Н., Шишулина А.В., Уткина Е.Н., Фукин Г.К. Синтез 2,4,6-тризамещенных 1,2,3,5-оксатиадиазин-2-оксидов // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 162.
4. Мичурин А.А., Уткина Е.Н., Захаров Л.Н., Фукин Г.К., Шишулина А.В. Взаимодействие цианоамидов с 2,6-дизамещенными 1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксидами// ЖОрХ. – 2000. – Т. 36. – Вып. 10. – С. 1559–1563.
5. Burgess E.M., Williams W.M. The fragmentation of substituted 1,4,3,5-oxathiadiazine dioxides to N-sulfonamides // J. Org. Chem. – 1973. – Vol. 38, № 6. – P. 1249–1250.
6. Preparation of N-(azinylcarbonyl)sulfonamides as herbicides and plant growth inhibitors// Патент 4638000 США. 1987.

### Рецензенты:

Казанцев О.А., д.х.н., профессор кафедры «Химическая технология органических веществ», заместитель директора по научно-исследовательской работе, Дзержинский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева», г. Дзержинск;

Данов С.М., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология органических веществ», Дзержинский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева», г. Дзержинск.