

УДК 547.491.6

МНОГОВАРИАНТНЫЙ ГИДРОЛИЗ 1,2,3,5-ОКСАТИАДИАЗИН-2-ОКСИДОВ**Сажина Е.Н.***ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,
Н. Новгород, e-mail: nntu@nntu.nnov.ru*

Исследованы гидролитические превращения ряда 2,4,6-тризамещенных 1,2,3,5-оксатиадiazин-2-оксидов при различных условиях. Варьировалась температура, характер растворителей, в серии экспериментов использовался оксид алюминия (γ -форма) как твердый носитель с активными реакционными центрами. Выявлены общие закономерности протекания превращений и свойства полученных соединений. При нагревании с эквимольным количеством воды в бензоле, толуоле, хлороформе исходные 1,2,3,5-оксатиадiazин-2-оксиды превращаются в аммониевые соли 2,6-бис(трихлорметил)-1,2,4,6-тиатриазин-1,1-диоксида. Процесс сопровождается необычной трансформацией и заменой заместителя в исходном гетероцикле. На оксиде алюминия гидролиз 1,2,3,5-оксатиадiazин-2-оксидов протекает избирательно по двум направлениям: с сохранением 1,2,3,5-оксатиадiazинового цикла (направление 1) и с рециклизацией этого цикла в 1,2,4,6-тиатриазин (направление 2). Направление реагирования контролируется температурой. Строение полученных продуктов доказано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, данными элементного анализа, химическими превращениями.

Ключевые слова: гетероциклические аддукты, гидролиз, цианоамиды**MULTIVARIATE HYDROLYSIS OF 1,2,3,5-OXATHIADIAZIN-2-OXIDES****Sazhina E.N.***Nizhegorodski state technical university the name of R.E. Alekseev, N. Novgorod,
e-mail: nntu@nntu.nnov.ru*

Investigated the hydrolytic transformation of 2,4,6-substituted 1,2,3,5-oxathiadiazin-2-oxides under different conditions. Varied: temperature, nature of solvents, a series of experiments were carried out with aluminum oxide (γ -form) as the solid carrier with the active reaction centers. Revealed general regularities of transformations and the properties of the obtained compounds. When heated with an equimolar amount of water in benzene, toluene, chloroform 1,2,3,5-oxathiadiazin-2-oxides are converted to ammonium salts of 2,6-bis(trichloromethyl)-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxide. The process is accompanied by unusual transformation and replacement of the substituent in the original heterocycle. On aluminum oxide hydrolysis 1,2,3,5-oxathiadiazin-2-oxide occurs selectively in two directions: preserving 1,2,3,5-oxathiadiazine cycle (direction 1) and recycling of this cycle in 1,2,4,6-thiatriazine (direction 2). Direction of reaction is controlled by temperature. The structure of obtained products was proved by IR and NMR spectroscopy, elemental analysis data, chemical transformations.

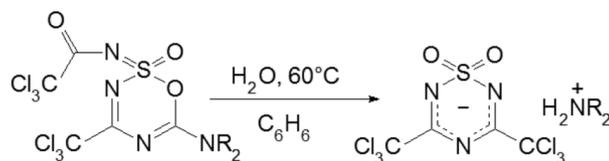
Keywords: heterocyclic adducts, hydrolysis, cyanamides

Известно, что сульфонилазотсодержащие соединения, в том числе их гетероциклические производные, имеют не только препаративный интерес, но и обладают значительной биологической активностью, находя применение в качестве лекарственных препаратов, эффективных сахарозаменителей, пестицидов нового поколения [1, 3, 6]. Поскольку применяемые в таких производствах методы получения дороги и экологически небезвредны, разработка новых путей синтеза сульфонилазотсодержащих циклических и ациклических соединений, более доступных и простых, является важной проблемой современной химии. В качестве структурных блоков для получения сульфонилазотсодержащих соединений в последние годы целесообразно используются аддукты, комплексы, различные интермедиаты, легко образующиеся при взаимодействии цианогруппы нитрилов и других цианосодержащих соединений с SO_3 . Пер-

спективными и интересными в этом отношении представляются 2,6-дизамещенные 1,4,3,5-оксатиадiazин-4,4-диоксиды (I), имеющие несколько реакционных центров, что определяет многообразие возможных путей их реагирования [5]. Они легко взаимодействуют с цианоамидами с образованием новой интересной гетероциклической системы – 2,4,6-тризамещенных 1,2,3,5-оксатиадiazин-2-оксидов (II) [4].

Целью данной работы является изучение гидролитических превращений оксидов (II) при различных условиях. В настоящей работе было показано, что оксиды (II) при нагревании (60°C) в течение 5 ч с эквимольным количеством воды в бензоле, толуоле, хлороформе превращаются в аммониевые соли 2,6-бис(трихлорметил)-1,2,4,6-тиатриазин-1,1-диоксида (IIIа, б).

По истечению времени реакции бензол упаривался, продукт промывался гексаном.



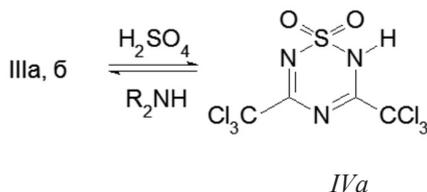
IIa, б

IIIa, б

$NR_2 = \text{пиперидино (a); пирролидино (б)}$

Рассматриваемый процесс, по-видимому, включает гидролиз трихлорацетамидного фрагмента и рециклизацию с необычным замещением (по сравнению с известными данными [2]) донорной группы NR_2 на сильноакцепторную группу CCl_3 , выделившейся при гидролизе трихлоруксусной кислоты.

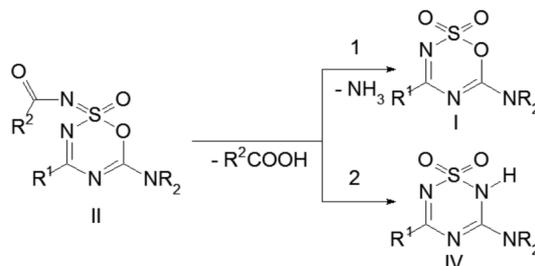
Состав и строение полученных солей (IIIa, б) доказаны данными элементного анализа, ИК, ЯМР 1H спектров и химическими превращениями. Так, при действии на соли (IIIa, б) серной кислоты (15 мин, $25^\circ C$) получен 2,6-бис(трихлорметил)-1,2,4,6-тиатриазин-1,1-диоксид (IVa), при смешивании которого с эквимольными количествами пиперидина и пирролидина выделены соли (IIIa) и (IIIб) соответственно:



$NR_2 = \text{пиперидино (a); пирролидино (б)}$

Выходы, температуры плавления, ИК-спектры полученных солей (IIIa, б) и триазина (IVa) приведены в табл. 1, спектры ЯМР 1H и элементный состав – в табл. 2. ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-20. Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометре Gemini 300 (рабочая частота 300 МГц) в ацетоне d_6 , внутренний стандарт – ГМДС.

В продолжение исследований гидролитического превращения оксидов (II) было исследовано поведение гетероциклической системы (II) на оксиде алюминия (γ -форма). Выявлено, что гидролиз оксидов (IIa, в) водой, связанной с Al_2O_3 , протекает избирательно по двум направлениям: с сохранением 1,2,3,5-оксатиадиазинового цикла (направление 1) и с рециклизацией этого цикла в 1,2,4,6-тиатриазин (направление 2):



II, $R^1 = R^2 = CCl_3$; $NR_2 = \text{пиперидино (a)}$;
 $R^1 = R^2 = CBr_3$; $NR_2 = \text{пиперидино (в)}$;
 I, $R^1 = CCl_3$; $NR_2 = \text{пиперидино (a)}$;
 $R^1 = CBr_3$; $NR_2 = \text{пиперидино (б)}$;
 IV, $R^1 = CCl_3$; $NR_2 = \text{пиперидино (б)}$;
 $R^1 = CBr_3$; $NR_2 = \text{пиперидино (в)}$

При комнатной температуре и ниже гидролиз протекает с образованием диоксидов (Ia, б), трихлоруксусной (либо трибромуксусной) кислоты и аммиака (направление 1). При более высокой температуре ($30\text{--}50^\circ C$) отщепление ацильной группы сопровождается рециклизацией 1,2,3,5-оксатиадиазинового цикла (II) в 1,2,4,6-тиатриазин с образованием 3,5-дизамещенных 1,2,4,6-тиатриазин-1,1-диоксидов (IVб, в) (направление 2). Судя по данным ИК, ПМР спектроскопии полученные тиатриазины (IVб, в) существуют в виде нескольких таутомерных форм, образующихся при миграции водородного атома между атомами азота в гетероцикле.

Соединения (Ia, б) экстрагировались с оксида алюминия ацетоном, затем растворитель отгонялся. Для выделения соединений (IVб, в) оксид алюминия обрабатывался 25% раствором аммиака (водн.), вода упаривалась. Очистка соединений (Ia, б) и (IVб, в) проводилась кристаллизацией из смеси метиленхлорид-гексан (1:1).

Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа, ИК, ЯМР 1H спектров. Выходы, температуры плавления, ИК-спектры полученных соединений (Ia, б) и (IVб, в) приведены в табл. 3, спектры ЯМР 1H и элементный состав – в табл. 4.

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и ИК-спектры соединений (IIIa, б) и (IVa)

№ соединения	Выход, %	Т. пл., °С	ИК-спектр, ν , cm^{-1}		
			SO ₂	N-C-N-C-N	C=N
IIIa	81	154	1170, 1390	1590	–
IIIб	53	130	1165, 1390	1590	–
IVa	95	> 220 (разл.)	1170, 1390	–	1600, 1640

Таблица 2

Спектры ЯМР ¹H и данные элементного анализа комплексов (IIIa, б) и (IVa)

№ соединения	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д.	Найдено/вычислено, %					Формула
		C	H	Hlg	N	S	
IIIa	1.64-1.90 м [6H, CH ₂], 3.28-3.40 м [4H, (CH ₂) ₂ N]	23.41 23.86	2.52 2.67	46.54 46.96	12.01 12.37	7.91 7.73	C ₉ H ₁₂ Cl ₆ N ₄ O ₂ S
IIIб	1.59-1.88 м [4H, CH ₂], 3.26-3.39 м [4H, (CH ₂) ₂ N]	22.23 21.89	2.35 2.30	48.10 48.46	12.25 12.36	7.30 7.30	C ₈ H ₁₀ Cl ₆ N ₄ O ₂ S
IVa	5.89-6.65 м, 6.81 с, 6.90 с, 7.51 с (1H, N-H)	13.56 13.06	0.32 0.28	57.01 57.82	11.12 11.42	8.95 8.70	C ₄ HCl ₆ N ₃ O ₂ S

Таблица 3

Выходы, температуры плавления и ИК- спектры диоксидов (Ia, б) и тиатриазинов (IVб, в)

№ соединения	Время, ч (CH ₂ Cl ₂)	Выход, %	Т. пл., °С	ИК-спектр, ν , cm^{-1}		
				SO ₂	C=N	N-H
Ia	20 ^a	96	138	1162, 1370	1550, 1650	–
Iб	20 ^a	98	175	1200, 1365	1545, 1623	–
IVб	1 ^б	97	96	1170, 1345	1580	3030-3340
IVв	1 ^б	95	90	1165, 1345	1570	3050-3350

Примечание. ^a При 15 °С. ^б При 40 °С.

Таблица 4

Спектры ЯМР ¹H и данные элементного анализа диоксидов (Ia, б) и тиатриазинов (IVб, в)

№ соединения	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д. (DMCO- <i>d</i> ₆)	Найдено/вычислено, %					Формула
		C	H	Hlg	N	S	
Ia	1.40-2.54 м [6H, CH ₂], 3.43-3.93 м [4H, (CH ₂) ₂ N]	28.69 28.72	2.99 3.01	31.82 31.70	12.52 12.56	9.59 9.58	C ₈ H ₁₀ Cl ₃ N ₃ O ₃ S
Iб	1.52-2.21 м [6H, CH ₂], 3.50-3.99 м [4H, (CH ₂) ₂ N]	20.61 20.54	2.19 2.15	52.50 52.54	9.01 8.98	6.83 6.86	C ₈ H ₁₀ Br ₃ N ₃ O ₃ S
IVб	1.30-1.72 м [6H, CH ₂], 3.15- 3.22 т [4H, (CH ₂) ₂ N], 5.89-6.55 м, 6.80 с, 6.91 с, 7.51 с (1H, N-H)	28.83 28.81	3.40 3.32	31.84 31.89	16.83 16.79	9.65 9.61	C ₈ H ₁₁ Cl ₃ N ₄ O ₂ S
IVв	1.44-1.80 м [6H, CH ₂], 3.35- 3.75 т [4H, (CH ₂) ₂ N], 5.91-6.66 м, 6.82 с, 6.92 с, 7.66 с (1H, N-H)	20.63 20.59	2.35 2.38	51.41 51.36	11.86 11.99	6.80 6.87	C ₈ H ₁₁ Br ₃ N ₄ O ₂ S

Таким образом, в результате работы установлено, что гидролиз 2,4,6-тризамещенных 1,2,3,5-оксадиазин-2-оксидов (II) протекает в зависимости от условий проведения с образованием соединений разных классов: сопровождается (либо не сопровождается) трансформацией исходного гетероцикла, протекает с сохранением или замещением донорного заместителя NR₂ в исходном оксиде (II) на сильнокцепторный, то есть является многостадийным и управляемым превращением.

Список литературы

1. Абрамова Л.И., Титова О.М., Мичурин А.А., Зильберман Е.Н. Синтез водорастворимых биологически ак-

тивных сополимеров на основе акриламида и сульфониламинов (мет)акрилового ряда // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1994. – Т. 36, № 12. – С. 2048–2087.

2. Корнута П.П., Дерий Л.И., Марковский Л.Н. Взаимодействие двухлористой серы с имидоламидинами // ЖОрХ. – 1980. – Т. 16. – Вып. 6. – С. 1308–1313.

3. Крутошикова А., Угер М. Природные и синтетические сладкие вещества: Пер. со словац. – М.: Мир, 1988. – 120 с.

4. Мичурин А.А., Захаров Л.Н., Шишулина А.В., Уткина Е.Н., Фукин Г.К. Синтез 2,4,6-тризамещенных 1,2,3,5-оксадиазин-2-оксидов // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 162.

5. 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-оксадиазин-4,4-диоксидами // ЖОрХ. – 2000. – Т. 36. – Вып. 10. – С. 1559–1563.

6. Preparation of N-(azinylocarbonyl)sulfonamides as herbicides and plant growth inhibitors // Патент 4638000 США. 1987.