

УДК 547.491.4

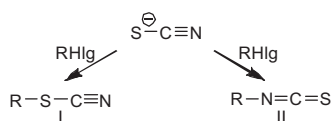
П.В. Задорожний, А.В. Токарь, В.В. Киселев, А.В. Харченко

САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ N-ИЗОТИОЦИАНОМЕТИЛБЕНЗАМИДА

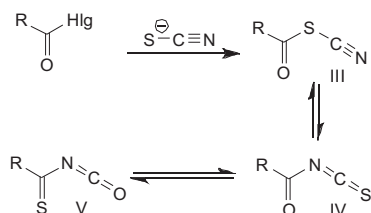
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Днепропетровский государственный аграрный университет

Установлено, что N-изотиоцианатометилбензамид, образующийся при реакции N-хлорметилбензамида с роданидом калия самопроизвольно циклизуется в 3,4-дигидро-6-фенил-2H-1,3,5-оксадиазин-2-тион. На основании результатов квантово-химических расчетов сделаны выводы об относительной термодинамической стабильности возможных продуктов реакции.

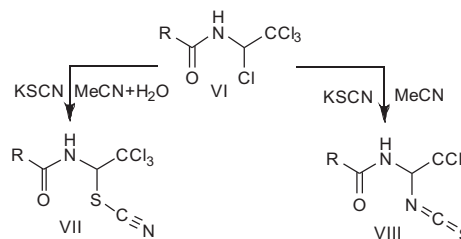
Тиоцианат анион как амбидентный нуклеофил может реагировать с электрофильными реагентами как по атому серы с образованием тиоцианатов (I) так и по атому азота с образованием соответствующих изотиоцианатов (II) [1]:



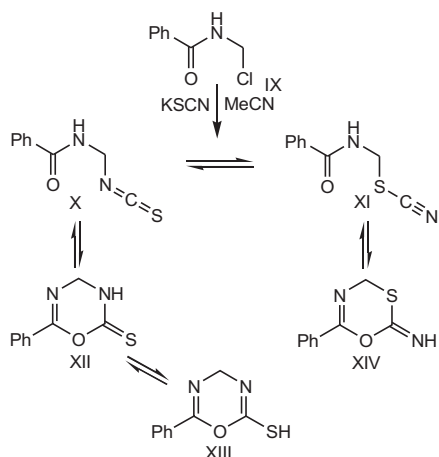
Направление реакции существенно зависит как от строения заместителя R, так и условий ее проведения. С усложнением строения заместителя R возможно образование новых изомеров – так для реакции ацилгалогенидов с роданид-ионом их становится уже три [2]:



N-(1,2,2,2-тетрахлорэтил)амиды карбоновых кислот (VI) легко реагируют с роданидами щелочных металлов и в зависимости от условий проведения реакции образуют соответствующие тиоцианаты (VII) или изотиоцианаты (VIII) [3,4]:



Реакция более простых амидоалкилирующих реагентов, N-хлорметиламинов карбоновых кислот с роданидами щелочных металлов проходит менее селективно, и образуется трудно-разделяемая смесь изомерных тиоцианатов и изотиоцианатов [5]. Однако детальное изучение реакции N-хлорметилбензамида с роданидом калия в безводном ацетонитриле привело к нескольким неожиданным результатам:



В ИК-спектре реакционной смеси через 1 ч после начала реакции присутствуют полосы валентных колебаний при 2068 и 2143 cm^{-1} характерных для группировок $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ и $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$, соответственно (рис. 1), что согласуется с результатам работы [5] и подтверждает образование соединений (X) и (XI).

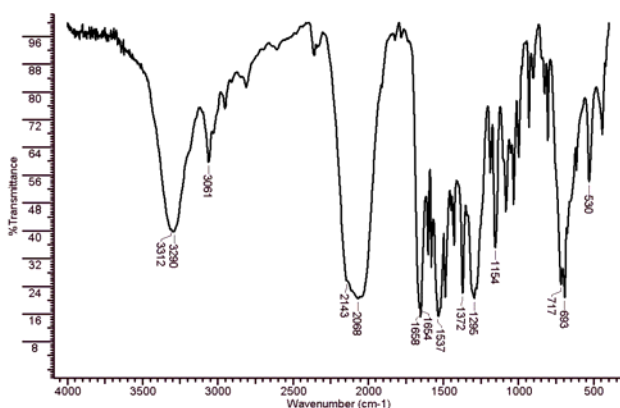


Рис. 1. ИК-спектр реакционной смеси через один час после начала взаимодействия N-хлорметилбензамида с роданидом калия (тонкий слой)

Если же реакционную смесь оставить на 2–3 суток, из нее выпадает аморфный осадок ярко-желтого цвета. Продукт реакции очень плохо растворим в большинстве органических растворителей за исключением ДМФА и ДМСО. В ИК-спектре этого соединения (рис. 2) отсутствуют полосы поглощения, характерные для тиоцианатной и изотиоцианатной групп. При этом сохраняются полосы валентных колебаний аминогруппы при 3400 cm^{-1} .

Пик молекулярного иона на масс-спектре этого соединения составляет 192, что подтверждает прохождение внутримолекулярных процессов и исключает какие-либо межмолекулярные взаимодействия. При этом интенсивность $[\text{M}]^{+\square}$

сравнительно мала и составляет лишь 0,7% от пика максимальной интенсивности, 105 (100%) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})^+$, что указывает на крайнюю нестабильность изучаемого соединения в условиях электронного удара.

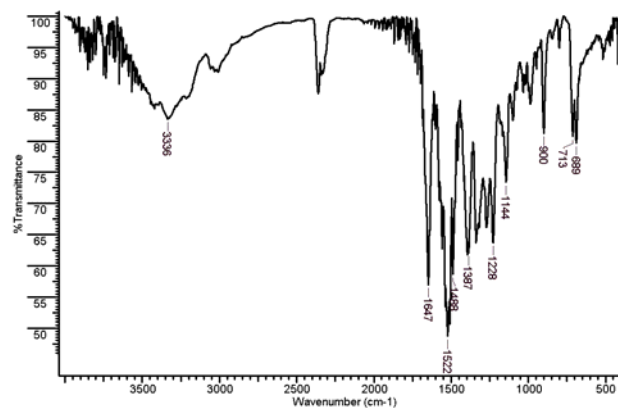
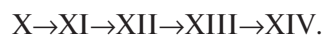


Рис. 2. ИК-спектр 3,4-дигидро-6-фенил-2H-1,3,5-оксадиазин-2-тиона (XII) (KBr)

В ЯМР¹H (ДМСО-*d*₆) спектре продукта реакции в слабом поле обнаружены три триплета (9,18, 9,38 и 10,58 м.д. в соотношении 1:1:1), которые можно отнести к сигналу протона аминогруппы группировки $-\text{NHCH}_2-$ в структурах (X)–(XII). Кроме того, такой характер сигналов позволяет исключить образование альтернативной структуры (XIV). Вероятно, что в растворе ДМСО соединение (X) находится в равновесии с изомерами (XI) и (XII). В спектре ЯМР¹³C последний слабый сигнал находится при 192,96, что, очевидно, отвечает углероду связи $\text{C}=\text{S}$ структуры (XII) (16).

С использованием метода функционала плотности в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) [7] исследована относительная термодинамическая стабильность изомерных нециклических форм (X, XI), а также полученных на их основе циклических структур (XII–XIV). При расчете энергетических характеристик этих соединений во внимание принимались специальные поправки на энергию нулевых колебаний [8,9]. Наряду с газофазными расчетами, также были произведены оценки относительных энергий не релаксированных структур этих соединений в среде ацетонитрила [сольватационная модель CPCM, ($\epsilon=36,6$)]. Полученные результаты позволили расположить изучаемые соединения в ряд, отражающий их сравнительную устойчивость:



0,0<42,0<49,6<81,5<89,4 [B3LYP/6-311++G(d,p)]

0,0<26,9<46,9<96,3<98,6 [CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)]

При этом наиболее устойчивой оказалась форма (X), тогда как наименее выгодной, согласно расчетам, является циклическая структура (XIV). Разность полных энергий этих форм составляет 89,4 кДж/моль для газовой фазы и 98,6 кДж/моль для раствора (CH₃CN). Что касается нециклической структуры (XI), то она оказывается более энергоемкой по сравнению с изомером (X), тогда как для изомеров (XII) и (XIV) наблюдается обратная тенденция в изменении относительных энергий.

Очевидно, что, прежде всего, низкая растворимость соединения (XII) способствует смещению равновесия в сторону образования замещенного оксадиазина. Такая циклизация не имеет близких аналогий и заслуживает на более детальное изучение ее особенностей и сферы возможного применения.

Экспериментальная часть

ЯМР¹H и ЯМР¹³C спектры, приведенные в работе, записаны на приборе Varian VXR-400, стандарт – ТМС, ИК-спектры – на приборе Spectrum BX II, масс спектры – на приборе Varian1200L, энергия ионизации электронов – 70 эВ.

Необходимый для дальнейших превращений N-хлорметилбензамид (IX) был получен по методике, описанной в монографии [10].

3,4-дигидро-6-фенил-2H-1,3,5-оксадиазин-2-тион (XII)

К раствору 1,7 г (10 ммоль) соединения (IX) в 20–25 мл безводного ацетонитрила прибавляли раствор 1 г (10,5 ммоль) роданида калия в 10 мл безводного ацетонитрила. Смесь оставляли на 40–50 мин при 20–25°C, осадок хлористого калия отфильтровывали и промывали ацетонитрилом (2×5 мл), фильтрат оставляли на 48 ч при 20–25°C. Выпавший ярко-желтый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из нитрометана. Выход 45%, $t_{пл.}=154–156^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 56,30, Н 4,17, N 14,60, S 16,62. C₉H₈N₂OS. Вычислено, %: С 56,23, Н 4,19, N 14,57, S 16,68.

Спектр ЯМР ¹H соединения (XII) δ , м. д. (ДМСО-d₆): 5,16–5,22 м (6H, 3CH₂), 7,42–7,90 м (15H, 3C₆H₅), 9,18 (1H, NH, $j=5,3$ Гц), 9,33 (1H, NH, $j=5,1$ Гц), 10,59 (1H, NH, $j=5,1$ Гц).

Масс-спектр соединения (XII): m/z (I, %): 192 (0,7) M⁺, 177 (5,2), 162 (0,7), 149 (3,1), 135 (15,9), 134 (89,4), 121 (7,4), 106 (16,1), 105 (100), 85 (2,0), 78 (25,9), 77 (97,4), 59 (85,6), 51 (51,9), 50 (17,9), 44 (21,0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loos R., Kobayashi Sh., Mayr H. Ambident Reactivity of the Thiocyanate Anion Revisited: Can the Product Ratio Be Explained by the Hard Soft Acid Base Principle? // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – № 125. – P.14126-14132.
2. Koch R., Wentrup C. Rearrangements of Acyl, Thioacyl, and Imidoyl (Thio)cyanates to Iso(thio)cyanates, AcylIso(thio)cyanates to (Thio)acyl Isocyanates, and Imidoyl Iso(thio)cyanates to (Thio)acyl Carbodiimides, RCX–YCN«RCX–NCY«RCY–NCX«RCY–XCN (X И Y=O, S, NR') // J. Org. Chem. – 2013. – Vol.78. – P.1802-1810.
3. Драч Б.С., Саница А.Д., Курсанов А.В. Производные 1,2,2,2-тетрахлорэтиламидов кислот // Журн. общ. химии. – 1970. – Т.40. – № 9. – С.1933-1937.
4. Нові перетворення N-(1-ізоціанато-2,2,2-трихлоретил)амідів карбонових кислот / Черноус С.Ю., Харченко О.В., Руденко Є.О. та ін. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 6. – С.44-47.
5. Драч Б.С., Свиридов Э.П., Курсанов А.В. Взаимодействие N-хлорметиламидов кислот с цианатом серебра и роданидом калия // Журн. орган. химии. – 1972. – Т.8. – № 9. – С.1825-1827.
6. Реакція 3-арил-2-фенациламіно-2,3-дихлорпропіонових кислот з роданидом калію / С.Ю. Черноус, О.В. Харченко, О.В. Охтіна, В.В. Кисельов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 1 – С.213.
7. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol.98. – № 2. – P.1372-1377.
8. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states / C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch // J. Comput. Chem. – 1996. – Vol.17. – № 1. – P.49-56.
9. Scott A.P., Radom L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol.100. – № 41. – P.16502-16513.
10. Драч Б.С., Броварец В.С., Смолий О.Б. Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов. – К.: Наук. думка, 1992. – 175 с.

Поступила в редакцию 15.10.2013