



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

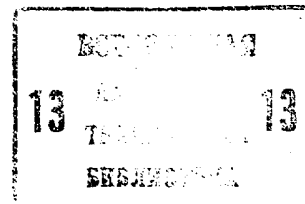
(19) **SU** (11) **1168558** **A**

(51) 4 C 07 D 265/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

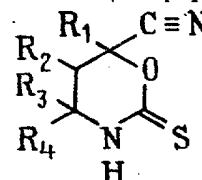
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

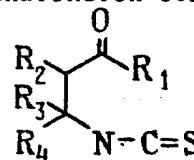


(21) 3745363/23-04
(22) 25.05.84
(46) 23.07.85. Бюл. № 27
(72) А.В. Перетокин и Б.В. Унковский
(71) Московский ордена Трудового
Красного Знамени институт тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоно-
сова
(53) 547.867.2.07(088.8)
(56) Kjaer A., Schuster A. Glucosi-
nolates in Erysimum hieracifolium h.
Three New Naturally Occurring Gluco-
sinolales - "Acfa Chem. Scanol",
1970, v. 24, № 5, p. 1631.
Патент ФРГ № 2221409,
кл. C 07 D 265/10, опублик. 1972.
Патент ФРГ № 2513229,
кл. C 07 D 265/10, опублик. 1975.

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЗА-
МЕЩЕННЫХ 6-ЦИАНОТЕТРАГИДРО-1,3-ОКСА-
ЗИН-2-ТИОНОВ общей формулы



где R_1 - C_1 - C_4 -алкил;
 R_2, R_3 и R_4 - независимо друг
от друга водород или C_1 - C_4 -алкил,
отличающийся тем, что
 β -изотиоцианатокетон общей формулы



где R_1 - R_4 имеют указанные значения,
подвергают взаимодействию с ацетон-
циангидрином при комнатной темпе-
ратуре в присутствии каталитических
количеств щелочи.

(19) **SU** (11) **1168558** **A**

Изобретение относится к органической химии, а именно к способу получения новых алкилзамещенных 6-цианотетрагидро-1,3-оксазин-2-тионов, которые могут найти применение в синтезе биологически активных соединений, обладающих широким спектром действия.

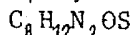
Цель изобретения - получение новых алкилзамещенных 6-цианотетрагидро-1,3-оксазин-2-тионов, которые могут найти применение для синтеза биологически активных соединений.

Пример 1. 4,4,6-Триметил-6-цианотетрагидро-1,3-оксазин-2-тион.

К смеси 6,53 г (0,042 моль) 4-изотиоцианато-4-метил-2-пентанона и 4,42 г (0,05 моль) ацетонциангидрина при комнатной температуре и интенсивном перемешивании прибавляют раствор 0,10 г (0,002 моль) гидроксида калия в 0,5 мл метанола. Через 3-5 мин реакционная смесь закристаллизовывается, к ней прибавляют 7 мл эфира и перемешивают в течение 15 мин, затем осадок отфильтровывают, промывают на фильтре эфиром (2x7 мл), водой (7 мл), сушат в вакуум-эксикаторе над безводным хлористым кальцием.

Получают 7,47 г (97,6%) целевого продукта, т.пл. 182-183°C (из спирта).

Найдено, %: С 52,39; Н 6,59; N 14,87; S 17,01.



Вычислено, %: С 52,15; Н 6,56; N 15,20; S 17,40.

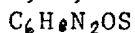
ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1550 (CSNH), 3160 (NH).

Спектр ПМР (δ , м.д.): 8,63 (1H, с., NH), 2,31 (1H, д., C⁵-H), 1,96 (1H, д., C⁵-H), 1,82 (3H, с., C⁶-CH₃), 1,55 (3H, с., C⁴-CH₃), 1,34 (3H, с., C⁴-CH₃).

Пример 2. 6-Метил-6-цианотетрагидро-1,3-оксазин-2-тион.

Аналогично из 4,15 г (0,032 моль) 4-изотиоцианато-2-бутанона, 3,28 г (0,038 моль) ацетонциангидрина и 0,20 г (0,005 моль) гидроксида натрия в 1 мл этилового спирта получают 3,73 г (74,6%) целевого продукта, т.пл. 138-139°C (из спирта).

Найдено, %: С 45,88; Н 5,11; N 17,55; S 20,07.



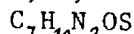
Вычислено, %: С 46,13; Н 5,16; N 17,93; S 20,52.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1570 (CSNH), 3160 (NH).

Пример 3. 4,6-Диметил-6-цианотетрагидро-1,3-оксазин-2-тион.

Аналогично из 2,58 г (0,013 моль) 4-изотиоцианато-2-пентанона, 1,85 г (0,02 моль) ацетонциангидрина и 0,10 г (0,002 моль) гидроксида калия в 0,5 мл метанола получают 2,30 г (75,2%) целевого продукта, т.пл. 193-194°C (из спирта).

Найдено, %: С 49,19; Н 5,86; N 16,34; S 18,57.



Вычислено, %: С 49,39; Н 5,92; N 16,46; S 18,84.

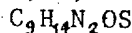
ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1560 (CSNH), 3160 (NH).

Спектр ПМР (δ , м.д.): 8,42 (1H, с., NH); 3,91 (1H, м., H⁴); 2,34 (1H, д.д., H⁵); 2,83 (3H, с., C⁶-CH₃); 1,76 (1H, д.д., H⁵); 1,32 (3H, с., C⁴-CH₃).

Пример 4. 4,4,5,6-Тетраметил-6-цианотетрагидро-1,3-оксазин-2-тион.

Аналогично из 6,93 г (0,04 моль) 4-изотиоцианато-3,4-диметил-2-пентанона, 4,13 г (0,048 моль) ацетонциангидрина и 0,10 г (0,002 моль) гидроксида калия в 0,5 мл метанола получают 7,30 г (91,0%) целевого продукта, т.пл. 173-175°C (из спирта).

Найдено, %: С 54,23; Н 7,00; N 13,97; S 16,01.



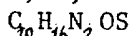
Вычислено, %: С 54,52; Н 7,12; N 14,13; S 16,17.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1560 (CSNH), 3160 (NH).

Пример 5. 4,4,5-Триметил-6-циано-6-этилтетрагидро-1,3-оксазин-2-тион.

Аналогично из 5,15 г (0,028 моль) 5-изотиоцианато-4,5-диметил-3-гексанона, 2,84 г (0,033 моль) ацетонциангидрина и 0,20 г (0,003 моль) гидроксида калия в 1 мл метанола получают 4,90 г (83,7%) 4,4,5-триметил-6-цианотетрагидро-1,3-оксазин-2-тиона, т.пл. 220-221°C (из спирта).

Найдено, %: С 56,39; Н 7,55; N 12,86; S 14,73.



Вычислено, %: С 56,57; Н 7,60; N 13,19; S 15,10.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1570 (CSNH),
3155 (NH)

Спектр ПМР (δ , м.д.): 9,14 (1H,
с., NH); 2,21 (1H, д.кв., CHCH₃),

2,07 (1H, кв., H⁵); 1,93 (1H, д.кв.,
CHCH₃), 1,51 (3H, с., C⁴-CH₃);
1,41 (3H, с., C⁴-CH₃); 1,26 (3H,
тр., CH₂CH₃); 1,23 (3H, д., C⁵-CH₃).

Редактор Н. Гунько Составитель С. Кедик
Техред М. Кузьма Корректор В. Синицкая

Заказ 4561/23 Тираж 384 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4