

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 745902

Б И Т Б

ФОНД ИЗобрЕТОВ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву

(22) Заявлено 07.04.78 (21) 2601639/23-04

с присоединением заявки №

(23) Приоритет

Опубликовано 07.07.80. Бюллетень № 25

Дата опубликования описания 07.07.80

(51) М. Кл.²

С 07 D 291/06

(53) УДК 547.879.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Л. Н. Крюков, Л. Ю. Крюкова, А. Ф. Коломиец, Г. А. Сокольский
и И. Л. Кнунянц

(71) Заявитель

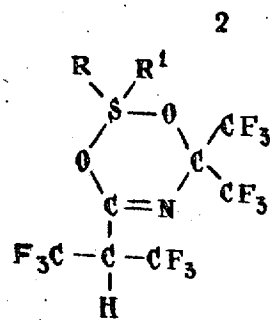
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,3,2,5-ДИОКСАТИАЗИНОВ

Изобретение относится к способу получения не известных ранее фторсодержащих 1,3,2,5-диоксатиазинов, которые могут быть использованы как в препаративной органической химии фтора, так и в качестве моделей фармакологически активных веществ.

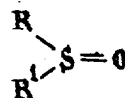
В литературе описаны гетероциклические системы, содержащие в цикле в качестве гетероатомов азот, кислород и серу. Так, описан способ получения двуокиси 1,2,3,5-оксатиазиндиона-4,6 взаимодействием производных изоцианата с серным ангидридом [1].

Целью изобретения является разработка удобного в препаративном отношении способа получения фторсодержащих диоксатиазинов.

Поставленная цель достигается способом получения фторсодержащих 1,3,2,5-диоксатиазинов общей формулы

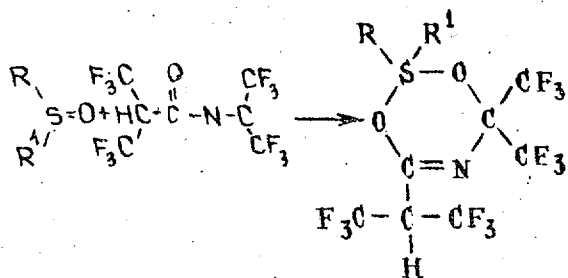


10 где R и R¹ — метил, этил, хлорэтил, н-пропил, заключающимся в том, что N-(2-гидрогексафторизобутирил) имин гексафторацетона подвергают взаимодействию с диалкилсульфоксидом формулы



20 где R и R¹ имеют указанные выше значения, при эквимолярном соотношении и температуре от -5 до +20°С с последующим выделением целевого продукта вакуумной ректификацией или перекристаллизацией.

Реакция проходит по следующей схеме



Эквимолярное соотношение исходных компонентов обусловлено тем, что при недостатке одного из реагентов выход продукта резко уменьшается, а при избытке не изменяется. Предложенный температурный интервал реакции обусловлен, с одной стороны, неполнотой взаимодействия при температурах ниже -5°C , и, с другой стороны, тем, что при температурах выше 20°C происходит незначительное осмоление продуктов. Условия выделения могут быть различными за счет варьирования давления при перегонке (1 мм рт.ст. и менее) и выбора растворителя при перекристаллизации (абсолютный бензол и др).

Полученные фторсодержащие 1,3,2,5-диоксатиазины представляют собой устойчивые бесцветные жидкости или кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях (например, в эфире, пентане, ацетоне и т.д.). Состав и строение синтезированных соединений доказаны количественным элементарным анализом, а также ЯМР¹⁹F-, ПМР-, ИК- и масс-спектрами.

Пример 1. 1,2,3-Бис(метил)-4,4-бис-(трифторметил)-6-(2-гидрогексафторпропил-2)-1,3,2,5-диоксатиазин.

В четырехгорлую колбу с термометром, мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой помещают 3,43 г (0,01 моль) N-(2-гидрогексафторизобутирил)-имины гексафторацетона, к которому при перемешивании и охлаждении до $(-5) - (+20)^{\circ}\text{C}$ добавляют по каплям 0,78 г (0,01 моль) диметилсульфоксида. Реакционную массу выдерживают при указанной температуре 1 ч, отогревают до комнатной температуры и перегоняют в вакууме. Получают 4,06 г (96,5%) 2,2-бис(метил)-4,4-бис(трифторметил)-6-(2-гидрогексафторпропил-2)-1,3,2,5-диоксатиазина, т.кип. 70°C (1 мм рт.ст., d_4^{20} 1,7734.

Найдено, %: С 25,69; Н 1,70; F 54,10; N 3,30; S 7,59.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{S}$

Вычислено, %: С 25,66; Н 1,68; F 54,13; N 3,33; S 7,60.

ПМР-спектр 4,77 м.д. септет $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$, J_{HF} 7,9 Гц; 2,42 м.д. синглет CH_3 . ЯМР¹⁹F-спектр: -12,59 м.д. дублет $(\text{CF}_3)\text{CH}$, J_{HF} 7,9, Гц; -0,30 м.д. мультиплет $(\text{CF}_3)_2\text{C}$.

Химические сдвиги в спектрах ПМР- и ЯМР¹⁹F-приведены в δ -шкале в миллионных долях от гексаметилдисилоксана и трифторуксусной кислоты соответственно. ИК-спектр, cm^{-1} : 1745 (ν гетероцикла, с), 1570 ($\nu_{\text{C-N}}$, ср.), 1435 ($\nu_{\text{C-O}}$, С). Масс-спектр, м/е: 421 (M^+).

Пример 2. 2,2-Бис(этил)-4,4-бис(трифторметил)-6-(2-гидрогексафторпропил-2)-1,3,2,5-диоксатиазин.

В условиях примера 1 из 3,43 г (0,01 моль) N-(2-гидрогексафторизобутирил)-имины гексафторацетона и 1,06 г (0,01 моль) диэтилсульфоксида получают 4,27 г (95,0%) 2,2-бис(этил)-4,4-бис(трифторметил)-6-(2-гидрогексафторпропил-2)-1,3,2,5-диоксатиазина, т.кип. $69^{\circ}\text{C}/0,6\text{мм}$ рт.ст., d_4^{20} 1,6215.

Найдено, %: С 29,45; Н 2,50; F 40,70; N 3,10; S 7,07.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{S}$.

Вычислено, %: С 29,40; Н 2,47; F 50,77; N 3,12; S 7,12.

ПМР-спектр: 5,00 м.д. септет $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$, J_{HF} 7,2 Гц; 2,37 м.д. квартет CH_2 ; 1,17 м.д. триплет CH_3 . Спектр ЯМР¹⁹F: -13,11 м.д. дублет $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$, J_{HF} 7,2 Гц; -0,51 м.д. мультиплет $(\text{CF}_3)_2\text{C}$. ИК-спектр, cm^{-1} : 1745 (ν гетероцикла, с), 1570 ($\nu_{\text{C-N}}$, ср.), 1450 ($\nu_{\text{C-O}}$ ср.). Масс-спектр, м/е: 449 (M^+).

Пример 3. 2,2-Бис(2-хлорэтил)-4,4-бис(трифторметил)-6-(2-гидрогексафторпропил-2)-1,3,2,5-диоксатиазин.

В условиях примера 1 из 3,43 г (0,01 моль) N-(2-гидрогексафторизобутирил)-имины гексафторацетона и 1,75 г (0,01 моль) 2,2-дихлорэтилсульфоксида, растворенного в 10 мл хлористого метилена, после отгонки растворителя и последующей перекристаллизации из абсолютного бензола получают 4,77 г (92,1%) 2,2-бис(2-хлорэтил)-4,4-бис(трифторметил)-6-(2-гидрогексафторпропил-2)-1,3,2,5-диоксатиазина, т.пл. 83°C .

Найдено, %: С 25,52; Н 1,70; F 44,03; N 2,75; S 6,19.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{S}$.

Вычислено, %: С 25,50; Н 1,65; F 44,00; N 2,70; S 6,19.

ИК-спектр (в KBr), cm^{-1} : 1740 (ν гетероцикла, с), 1570 ($\nu_{\text{C-N}}$, ср.), 1440 ($\nu_{\text{C-O}}$, ср.). Масс-спектр, м/е: 518 (M^+).

Пример 4. 2,2-Бис(н-пропил)-4,4-бис(трифторметил)-6-гептафторпропил-1,3,2,5-диоксатиазин.

В условиях примера 1 из 3,61 г (0,01 моль) N-гептафторпропионилимины гексафторацетона и 1,34 г (0,01 моль) ди-н-пропилсульфоксида получают 6,56 г (92,0%) 2,2-бис(н-пропил)-4,4-бис(трифторметил)-6-гептафторпропил-1,3,2,5-диоксатиазина, т.кип. $70^{\circ}\text{C}/0,6\text{мм}$ рт.ст., d_4^{20} 1,7734.

3,2,5-диоксатиазина, т. кип. 75--76°C/06 мм рт.ст.),
d₄²⁰ 1,4670.

Найдено, %: С 31,50; Н 2,90; F 49,90;
N 2,90; S 6,46.

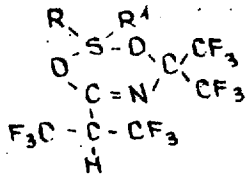
C₁₃H₁₄F₁₃NO₂S.

Вычислено, %: С 31,52; Н 2,85; F 49,86;
N 2,83; S 6,47.

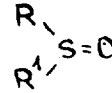
ИК-спектр, см⁻¹: 1744 (γ гетероцикла, с),
1570 (ν_{C=N}, ср.), 1440 (ν_{C=O}, ср.). Масс-спектр,
m/e: 495 (M⁺).

Формула изобретения

Способ получения фторсодержащих 1,3,2,5-ди-
оксатиозинов общей формулы



где R и R¹ — метил, этил, хлорэтил, н-пропил,
закрывающийся в том, что N-(2-гидрогекса-
фторизобутирил)имин гексафторацетона под-
вергают взаимодействию с диалкилсульфокси-
дом формулы



где R и R¹ имеют указанные выше значения,
при эквимолярном соотношении и температуре
-5 до +20°C с последующим выделением
целевого продукта вакуумной ректификацией
или перекристаллизацией.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Заявка Франции №2313377, кл. С 07 D 291/06,
1977.

Редактор З. Бородкина

Составитель Т. Раевская
Техред Ж. Кастелевич

Корректор М. Вигула

Заказ 3889/17

Тираж 495

Подписное

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

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