

1. Moser L., Behr M. Die Bestimmung der Metalle der Schwefelammongruppe durch Schwefelwasserstoff unter Druck.— Z. anorg. und allg. Chem., 1924, 134, N 1, S. 53—56.
2. Stanek V. Über einige Schwefelsalze.— Ibid., 1898, 17, N 1, S. 117—125.
3. Ketelaar J. A. A., Gorter E. W. Die Kristallstruktur von Thallosulfid (Tl_2S).— Z. Kristallogr., 1939, 101, N 5, S. 367—375.
4. Karbe S., Guittard M., Flahaut J. Sur le diagramme de phases du système thallium—soufre.— C. r. Acad. sci., 1974, 278, N 16, p. 1043—1046.
5. Васильев В. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Фазовые равновесия в системе таллий—сера в твердом состоянии.— Изв. АН ССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 4, с. 553—556.
6. Банбалы М. Б., Кулмиеев А. А. Исследование системы $Tl_2S-In_2S_3$.— Журн. неорганической химии, 1977, 22, № 2, с. 471—475.
7. Ман Л. И., Имамов Р. И., Семилетов С. А. Типы кристаллических структур халькогенидов Ga, In, Tl.— Кристаллография, 1976, 21, № 3, с. 628—639.
8. Rienäcker G., Knaue G. Die titrimetrische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie.— Z. analyt. Chem., 1948, 128, N 4/5, S. 459—467.
9. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Д. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман.— М.: Госхимиздат, 1957.—734 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

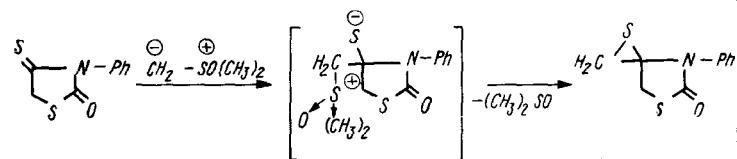
Поступила
21 июля 1981 г.

УДК 547.789.78.543

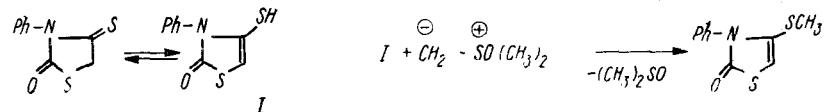
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСОНИЙМЕТИЛИДА С АЗОЛИДИНАМИ

Б. Е. Житарь, О. И. Рудик, И. Г. Баева

Диметилсульфоксонийметилид (ДМСМ) $CH_2^{\oplus} - SO(CH_3)_2^{\ominus}$ относится к группе илидов серы, которые являются нуклеофильными реагентами и способны вступать в разнообразные реакции. В литературе описаны реакции ДМСМ с соединениями, содержащими $C=O$, $C=C$, $C=S$ и $C=N$ -группировками [1—4]. В данной работе изучены реакции ДМСМ с некоторыми азолидинами (N -фенилизороданин; тиазолидинион-2,4; 5-арилиденазолидины). В случае N -фенилизородина можно получить тииран, конденсированный с азолидиновым циклом, по схеме



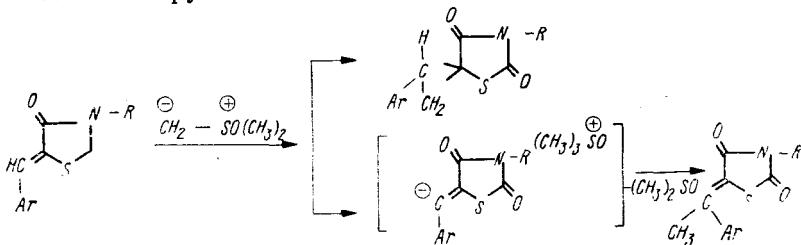
Однако вследствие легкой енолизации N -фенилизородина идет алкилирование по атому серы с образованием Δ^4 -тиазолиона-2:



Строение полученного Δ^4 -тиазолиона-2 доказано кислотным гидролизом до известного N -фенилтиазолидиниона-2,4. Установив, что ДМСМ является алкилирующим агентом в реакции с N -фенилизороданином, мы провели эту реакцию с тиазолидинионом-2,4. Оказалось, что при комнатной температуре реакции не наблюдается, а при более высокой (80°) — разрушается азолидиновый цикл. Учитывая последнее обстоятельство, в аналогичной реакции мы использовали 5-арилиденазолидины, отличающиеся повышенной устойчивостью по сравнению с незамещенными азолидинами. 5-Арилиденазолидины содержат два реакционных центра: двойную экзоциклическую $C=C$ -связь, сопряженную с ароматическим ядром.

Вещество	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Вычислено, %				Найдено, %			
			C	H	N	S	C	H	N	S
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	84—85	71	53,8	4,0	6,2	28,7	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2\text{S}$	53,7	4,2	6,0
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$	105—107	62	60,2	4,1	6,3	14,5	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$	59,8	4,1	6,2
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$	126—128	83	61,8	4,7	6,4	13,7	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$	62	4,5	6,5
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$	69—71	78	69,6	4,4	4,7	10,7	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	69,9	4,5	4,9
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$	160—161	52	71,2	5,6	4,13	9,4	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}$	71,3	5,4	4,25
$n\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$	85—87	60	65,4	6,1	5,0	11,6	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$	65,3	6,0	4,9
$n\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$	169—170	50	60,8	5,8	10,1	11,6	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	60,7	5,6	10,2
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3$	83—84	64	51,7	3,5	10,0	11,2	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	51,5	3,4	10,1

женную с карбонильной группой, и подвижный атом водорода в арилиденовой группировке. Поэтому не исключалась возможность замыкания циклопропанового цикла по C=C-связи, а также алкилирования по арилиденовой группе:



В результате реакций были выделены только продукты алкилирования. Структура полученных соединений подтверждена данными ИК-спектров. В ИК-спектрах обнаружена полоса поглощения в области 1580—1600 см⁻¹, характерная для колебаний C=C связи, сопряженной с карбонильной группой, а также полоса поглощения в области 1700—1720 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям карбонильной группы.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в таблетках с KBr. Исходные азолидины и их 5-арилidenпроизводные получены по известным методикам [5]. ДМСМ синтезирован по [2].

4-Метилтио-3-фенил-Д⁴-тиазолинон-2. К 9,2 г (0,1 моля) ДМСМ прибавляли по каплям 20,9 г (0,1 моля) N-фенилизороданина в абсолютном диметилсульфоксида. Окраска раствора изменялась до ярко-желтого цвета. Реакционную смесь нагревали на водяной бане при температуре 80° в течение 2,5 ч, затем охлаждали и прибавляли 100 мл воды. Осадок в виде светло-коричневых хлопьев отделяли и перекристаллизовывали из воды. Выход 71%; т. пл. 84—85°.

Взаимодействие 5-арилidenазолидинов с ДМСМ (общая методика). К 9,2 г (0,1 моля) ДМСМ прибавляли небольшими порциями 0,1 моля соответствующего 5-арилidenазолидина в абсолютном диметилсульфоксида, энергично перемешивая. Полученную смесь нагревали в течение 3 ч на водяной бане при 80°. По окончании реакции смесь охлаждали и высаждали продукты реакции водой. Хлопьевидный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта. Некоторые физико-химические константы полученных соединений представлены в таблице.

1. Jonson A. W., Lacount R. B. The chemistry of ilids. VI. Dimethylsulfonium fluoroglylide. A synthesis of epoxides.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 2, p. 417—423.
2. Corey E. J., Chaykovsky M. Some new reactions of methylsulfinyl and methylsulfonyl carbanion.—J. Org. Chem., 1963, 28, N 1, p. 254—257.
3. Franzen V., Driessens H. E. Umsetzung von Sulfonium.—Hiden mit polaren Doppelbindungen.—Chem. Ber., 1963, 96, N 7, S. 1881—1890.
4. Corey E. J., Chaykovsky M. Dimethylsulfonium methylide. A reagent for selective oxirane synthesis from aldehyds and ketons.—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 19, p. 3782—3784.
5. Баранов С. Н., Комарица И. Д. Исследование реакционной способности водородных атомов метиленовой группы некоторых азолидинов. З. Кинетика реакции азолидонов-4 с бензальдегидами.—Химия гетероциклических соединений, 1965, № 6, с. 69—74.

Донецкий
государственный университет

Поступила
12 мая 1981 г.