

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 1,3,5-ТРИАЦИЛГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНОВ И 1,3,5,7-ТЕТРААЦИЛ-1,3,5,7-ТЕТРААЗАЦИКЛООКТАНОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Г. Г. МИНАСЯН

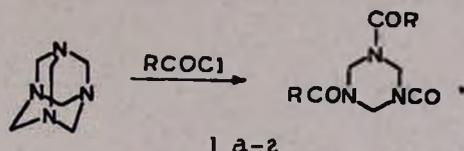
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндожяна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1982

Взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот с уротропином или 3,7-диацил-1,3,5,7-тетраазабидцикло(3,3,1)нонанами синтезированы 1,3,5-триацилгексагидро-симм-триазины и 1,3,5,7-тетраацил-1,3,5,7-тетраазациклооктаны.

Табл. 1, библиографические ссылки 3.

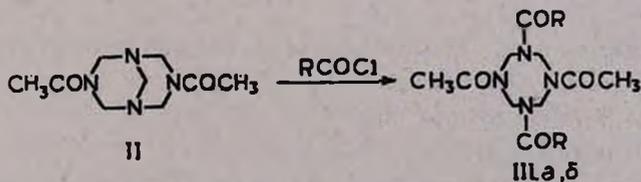
В продолжение ранее начатой работы [1—3] взаимодействием уротропина с хлорангидридами бромуксусной, γ -хлормасляной и *p*-нитробензойной кислот или метиловым эфиром хлоругольной кислоты синтезированы соответствующие 1,3,5-триацил- и 1,3,5-трикарбометоксигексагидро-симм-триазины (I).



а. R = BrCH₂; б. R = Cl(CH₂)₃
в. R = C₆H₄NO₂-*p*; г. R = CH₃O

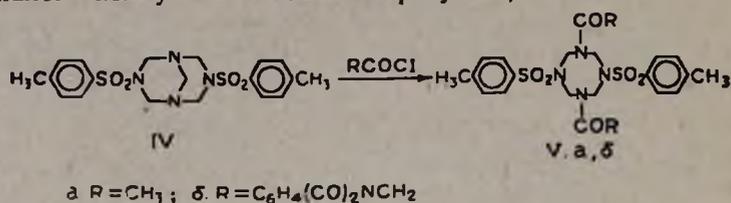
Нами показано, что продукты взаимодействия уротропина с уксусным ангидридом [2] или тозилхлоридом [3], т. е. 3,7-диацетил- и 3,7-ди(толилсульфонил)-1,3,5,7-тетраазабидцикло(3,3,1)нонаны, при реакции с хлорангидридами карбоновых кислот образуют соответственно 1,3,5,7-тетраацил- или 1,5-диацил-3,7-ди(толилсульфонил)-1,3,5,7-тетраазациклооктаны.

Так, взаимодействием 3,7-диацетил-1,3,5,7-тетраазабидцикло(3,3,1)нонана (II) с хлорангидридами β -хлорпропионовой кислоты или фталилглицина синтезированы соответствующие 1,5-бис(β -хлорпропионил)- или 1,5-бис(фталилглицил)-3,7-диацетил-1,3,5,7-тетраазациклооктаны (III).



а. R = Cl(CH₂)₂; б. R = C₆H₄(CO)₂NCH₂

При взаимодействии же 3,7-дитозил-1,3,5,7-тетраазабицикло(3,3,1)нонана (IV) с хлорангидридами уксусной кислоты и фталилглицина получаются соответственно 1,5-диацетил- или 1,5-бис(фталилглицил)-3,7-дитозил-1,3,5,7-тетраазабициклооктаны (Va, б) (при взаимодействии тозилхлорида с II в аналогичных условиях Va не образуется).



Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК (Ia-г, IIIб, Va, б), ПМР (Ia-г, IIIa) и масс-спектров (Iб, г, IIIa). Чистота установлена ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—в CDCl₃ (Ia, в, г, IIIa) или CD₃OD (Iб) на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС; масс-спектры—на МХ 1320. ТСХ проведена на силуфолу UV-254 в системах: *n*-пропанол—вода, 7:3 (А); *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 3:1:1 (Б); ацетон—гексан, 3:5 (В). Проявитель—пары йода.

Таблица

1,3,5-Триацилгексагидро-симм-триазины (I) и 1,3,5,7-тетраацил-1,3,5,7-тетраазабициклооктаны (III, V)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R _f	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	Н	Cl, Br или S	С	Н	Н	Cl, Br или S
Ia	40	191—192 (с разл.)	0,57 (А)	24,43	2,90	9,60	53,30	24,03	2,69	9,34	53,28
Iб	80	144—145	0,71 (А)	44,35	6,00	11,06	27,09	44,96	6,04	10,50	26,54
Iв	79	175—176	0,54 (А)	54,32	3,03	15,40		53,94	3,39	15,73	
Iг	60	125—127	0,70 (А)	41,40	5,80	15,93		41,38	5,75	16,09	
IIIa	50	140—141	0,58 (А)	43,70	5,32	15,09	18,30	44,10	5,77	14,70	18,63
IIIб	47	270—272 (с разл.)	0,71 (Б)	58,29	5,17	14,10		58,52	4,56	14,79	
Va	25	119—12)	0,44 (В)	51,68	5,90	10,68	12,50	51,96	5,51	11,02	12,60
Vб	25	144—146	0,47 (В)	56,53	4,10	11,30	8,57	57,28	4,02	10,65	8,02

1,3,5-Триацил- и 1,3,5-трикарбометоксигексагидро-симм-триазины (I). а) К раствору 1,4 г (0,01 моля) уротропина в смеси 30 мл ТГФ и 10 мл воды прибавляют бикарбонат натрия до расслоения. Добавляют при перемешивании в течение 30 мин 0,04—0,05 моля хлорангидрида бромуксусной, γ-хлормасляной кислоты или метилового эфира хлоругольной кислоты и перемешивают еще 2—4 ч. Слой ТГФ упаривают, остаток кри-

сталлизируют эфиром или водой и перекристаллизовывают из 50% этанола (Ia, б) или воды (Iг). ИК спектр, ν , см^{-1} : Ia, б—1640—1660 (СО амид.); Iг—1690 (СО уретан.). ПМР спектр, δ , м. д.: Ia—5,1 с (6H, CH_2N), 4,0 с (6H, CH_2CO); Iб—4,64 с (6H, CH_2N), 3,47 т (6H, CH_2Cl), 2,0 м (12H, COCH_2CH_2); Iг—5,1 с (6H, CH_2N), 0,7 с (9H, CH_3). Iб— $M=400$, Iг— $M=261$ (масс-спектрометрически).

б) К раствору 2,8 г (0,02 моля) уротропина в смеси 100 мл диоксана и 15 мл воды при перемешивании в течение 2 ч прибавляют по каплям 13 г (0,07 моля) хлорангидрида *p*-нитробензойной кислоты в 20 мл диоксана. Реакционную смесь время от времени нейтрализуют триэтиламином (8 мл). Перемешивают еще 2 ч и удаляют растворитель под вакуумом. Остаток протирают 50 мл 10% раствора бикарбоната натрия, 100 мл воды и перекристаллизовывают из этанола (Iв). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1540 (NO_2), 1600 (аром.), 1640 (СО амид.). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,4 с (12H, аром.), 5,26 с (6H, CH_2N).

1,3,5,7-Тетраацил-1,3,5,7-тетраазациклооктаны (III). а) К раствору 4,25 г (0,02 моля) II в смеси 100 мл диоксана и 30 мл воды прибавляют бикарбонат натрия до расслоения. Добавляют при перемешивании в течение 30 мин 6,35 г (0,05 моля) хлорангидрида β -хлорпропионовой кислоты и перемешивают еще 1,5 ч. Слой диоксана упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 мл этилацетата, промывают водой (2×20 мл) и упаривают досуха. Остаток кристаллизуют абс. эфиром и перекристаллизовывают из 50% этанола (IIIa). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,0 с (8H, CH_2N), 3,76 т (4H, CH_2CO), 2,92 т (4H, CH_2Cl), 2,22 с (6H, CH_3). $M=381$ (масс-спектрометрически).

б) К раствору 0,85 г (0,004 моля) II в 30 мл диоксана при 80° прибавляют по каплям раствор 2 г (0,009 моля) хлорангидрида фталилглицина в 10 мл диоксана и по мере подкисления нейтрализуют триэтиламином (всего длится 10 ч). Осадок фильтруют, промывают водой, раствором соды, снова водой (IIIб). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (аром.), 1685 (СО амид.), 1730, 1780 (СО имид.).

1,5-Диацил-3,7-ди(толилсульфонил)-1,3,5,7-тетраазациклооктаны (V). К раствору 1,96 г (0,0045 моля) IV в 150 мл ДМФА прибавляют при 80° и перемешивании 13 г (0,06 моля) хлорангидрида фталилглицина в 10 мл ДМФА или 8 г (0,1 моля) хлористого ацетила. По мере подкисления нейтрализуют триэтиламином (всего длится 18 ч). ДМФА перегоняют в вакууме, остаток растворяют в 10 мл ацетона и выливают на 250 мл воды. Осадок фильтруют, промывают водой, раствором соды, водой и перекристаллизовывают из этанола (Va,б). ИК спектр, ν , см^{-1} : Va—1580, 1600 (аром.), 1685 (СО амид.); Vб—1600 (аром.), 1680 (СО амид.), 1730, 1780 (СО имид.).

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՑԱՆ Ե Զ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Կարրոնաթթուների քլորանհիդրիդների և ուրոտրոպինի կամ 3,7-դիացիլ-1,3,5,7-տետրաազաբիցլոկտան (3.3.1) նոնանների փոխազդեցությամբ սինթեզված են 1,3,5-տրիացիլ հեքսահիդրո-սիմ-տրիազիններ և 1,3,5,7-տետրաացիլ-1,3,5,7-տետրաազաբիցլոկտաններ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL COMPOUNDS

VIII. SYNTHESIS OF SOME 1,3,5-TRIACYLHEXAHYDRO-*sym*-TRIAZINES AND 1,3,5,7-TETRAACYL-1,3,5,7-TETRAAZACYCLOOCTANES

Ts. Ye. AGAJANIAN and H. G. MINASSIAN

1,3,5-Triacylhexahydro-*sym*-triazines and 1,3,5,7-tetraacyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctanes have been synthesized by the interaction of carboxylic acid chlorides and urotropine or 3,7-diacyl-1,3,5,7-tetraazabicyclo-(3,3,1)nonanes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 34, 74 (1981).
2. Մ. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 35, 315 (1982).
3. Մ. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, Ք. Ջ. Շախնազարյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 36, 181 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 188—192 (1984 г.)

УДК 541.64+547.314+547.333

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛАМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Գ. Վ. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ, Ս. Բ. ԵՎՈՐԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԽԱՐԱԿՅԱՆ, Վ. Բ. ԳԱՎԱԼՅԱՆ,
Ա. Ա. ՏԱԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Լ. Ա. ԱԿՕՍՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

Изучена полимеризация азотсодержащих моно- и дипропаргильовых соединений в среде пиридина или ДМФА под действием хлористого палладия. Показано, что дипропаргилламины полимеризуются по циклическому механизму с образованием растворимых полисопряженных циклополимеров.

Табл. 2, библи. ссылок 11.

Пропаргилламины—малоизученный класс ацетиленовых мономеров. В литературе описана только термическая полимеризация ряда алкилпропаргилланилинов [1], по полимеризации дипропаргилламинов данных