

Յուշ է տրված, որ փոխարկման հիմնական արդյունքներն են հանդիսանում 1,4-դիօքսանի ածանցյալները: Առաջարկված է պրոպարգիլային սպիրտի ցիկլիկ փոխարկման մեխանիզմ:

SYNTHESIS OF DIOXANE DERIVATIVES AND THEIR PROPERTIES

A. A. MATNISHIAN, S. G. GRIGORIAN, G. A. PANOSSIAN, A. V. ARUTUYNIAN, M. M. DAVTYAN, M. K. MARDOYAN and V. N. NIKOGOSOV

It has been found that 1,4-dioxane derivatives are formed by the cyclic dimerization and tetramerization reactions of halogen containing derivatives of propargyl alcohol. The chemical and physico-chemical properties of the synthesised compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 3.
2. G. H. Hennion, W. S. Murry, J. Am. Chem. Soc., 64, 1220 (1942).
3. W. Reppe, Lib. Ann., 596, 62 (1955).
4. I. Hanna, S. Sldgia, Analyt. Chem., 21, 1469 (1949).
5. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюк, ВМС, А19, 1068 (1977).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 237—241 (1984 г.)

УДК 547.589—547.78

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

III. РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-АРОИЛМЕТИЛТИОГИДАНТОИНОВ В 5-АРОИЛМЕТИЛТИАЗОЛИДИНДИОНЫ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН, С. М. АТАШЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и С. Г. АГБАЛЯН

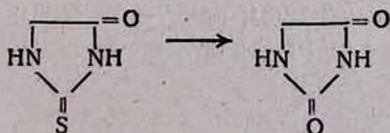
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 III 1983

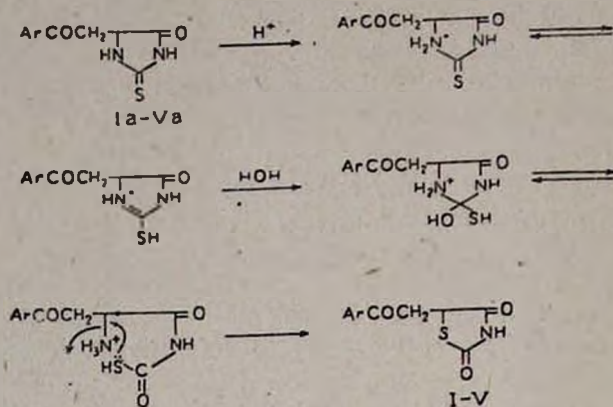
Установлено, что 5-ароилметилтиогидантоины в отличие от тиогидантоина в водном растворе серной и хлоруксусной кислот рециклизуются в 5-ароилметилтиазолидиндионы. В тех же условиях 5-ароилметил-N,N'-дифенилтиогидантоины не входят в реакцию.

Табл. 3, библи. ссылок 7.

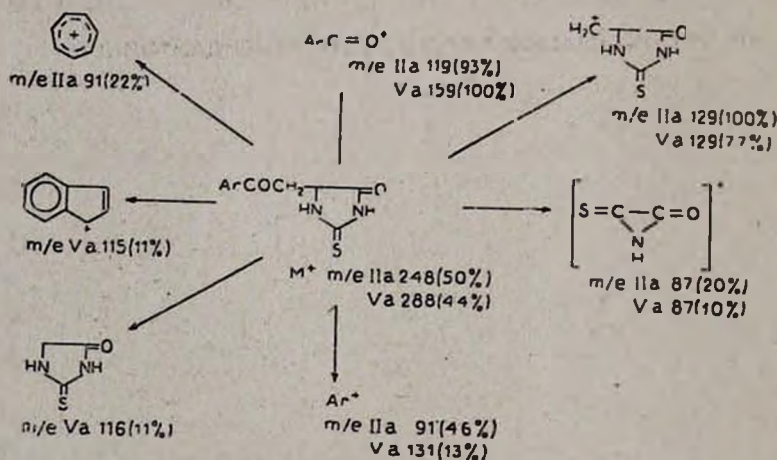
Согласно литературным данным, тиогидантоин при действии окислителей [1—3], а также монохлоруксусной кислоты превращается в гидантоин [4].



Ранее нами было найдено, что 5-арилметилтиогидантоины при кипячении в водном растворе серной и монохлоруксусной кислот не обесериваются, а дезаминируются с образованием 5-арилметилтиазолидиндионов-2,4 [5]. Поскольку выводы основывались лишь на данных элементного анализа и идентификации с известными образцами, представляются целесообразным исследовать реакцию на ряде новых примеров и использовать методы ПМР и масс-спектрологии для установления строения конечных продуктов реакции.

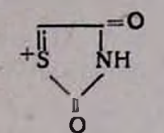


Масс-спектры как исходных тиогидантоинов IIa, Va, так и тиазолидиндионов-2,4 наряду с пиком молекулярного иона содержат пики ионов, интерпретация образования которых не представляет особых затруднений. Диссоциативный распад 5-замещенных тиогидантоинов с образованием диагностических фрагментов представляется схемой:



Масс-спектры тиазолидиндионов-2,4 качественно мало отличаются от спектров соответствующих тиогидантоинов. Однако в них отсутствуют пики ионов, аналогичных ионам, присутствующим в спектрах IIa и Va с m/e 87. Фрагмент же с m/e 116 в спектре 5-тиазолидиндиона, в отличие

от фрагмента с той же массой соединения Va, не является перегруппировочным и имеет строение:



mje 116 (13%)

Спектры ПМР тиогидантоина Ia и тиазолидиндиона-2,4 I качественно идентичны. Так, COCH_2CH фрагмент в спектрах обоих соединений образует спектральную картину, характерную для спиновой системы типа ABX.

Однако изменение природы гетероатома у асимметричного атома углерода при переходе от Ia к I приводит к изменению химических сдвигов протонов этого фрагмента. Параметры спектров ПМР I и Ia приведены в таблице.

Таблица 1

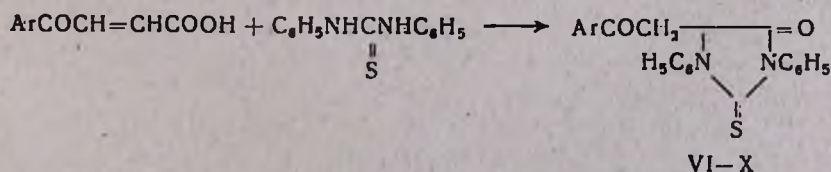
Спектры ПМР соединений I и Ia

№	Соединение	H_X	H_A	H_B	C_6H_5	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
I	(A, B) (X) $ \begin{array}{c} C_6H_5COCH_2\overset{*}{CH}-C=O \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad S \quad \quad NH \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad O \end{array} $	4,84	3,88	4,02	7,6 ÷ 8,2	18,0	8,0	4,1
Ia	$ \begin{array}{c} C_6H_5COCH_2\overset{*}{CH}-C=O \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad HN \quad \quad NH \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad S \end{array} $	4,47	3,51	3,97	7,6 ÷ 8,2	18,9	10,6	4,0

Хим. сдвиги приведены в м. д. относительно сигнала ТМС, а J — в Гц.

Таким образом, данные масс-спектров наряду с результатами ПМР спектроскопии, могут служить доказательством образования тиазалидин-дионов-2,4.

Дальнейшими исследованиями было установлено, что 5-аронитметил-1,3-дифенилтиогидантоины (VI—X), полученные нами по методу [5] взаимодействием β -аронитакриловых кислот с тиомочевинной в кипящем толуоле, под действием кислот не рециклизуются. Они возвращаются в неизменном виде.



Экспериментальная часть

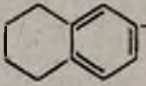
Масс-спектры сняты приборе МХ-1320 при 70 эВ через систему СВА-5 и температуре ионизационной коробки 120—140°. Спектры ПМР получены на спектрометре «Перкин-Элмер» (60 МГц) в растворе диметилсульфоксида- D_6 при 35°. Серу и галогены определяли титриметрически по модифицированному методу [6]. Азот определяли по модифицированному методу Дюма-Престля [7].

5-Бензоилметилтиазолидиндион-2,4 (I). К 3 г (0,0125 моля) 5-бензоилметилтиогидантоина и 3 г (0,03 моля) монохлоруксусной кислоты в 25 мл воды добавили 5 мл 10% серной кислоты и кипятили 5 ч. После охлаждения реакционной смеси отфильтровали образовавшийся осадок, затем растворили его в 1N растворе едкого натра и отфильтровывали от нерастворившегося исходного тиогидантоина (1 г, 35%).

После подкисления фильтрата разбавленной соляной кислотой выпал осадок, 5-бензоилметилтиазолидиндиона-2,4, который отфильтровывали, промыли водой и высушили. Аналогично получили все 5-ароилметилтиазолидиндионы-2,4 (II—V) [5]. После высушивания I—V пересаживали из растворителей, указанных в табл. 2.

Таблица 2

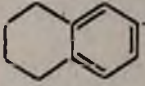
5-Ароилметилтиазолидиндионы-2,4

Соединение	Ar	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель)	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
I	C_6H_5	33	172—173 (уксусная кислота—вода)	56,6	3,7	6,0	13,3	56,2	3,9	6,0	13,6
II	$p\text{-CH}_3C_6H_4$	49	171—172 (бензол)	58,1	4,1	5,6	13,1	57,8	4,4	5,6	12,8
III	$p\text{-BrC}_6H_4$	40	185—186 (хлороформ—петр. эфир)	42,4	2,4	5,0	10,3	42,1	2,5	4,5	10,2
IV	$p\text{-ClC}_6H_4$	40	156—157 (хлороформ—петр. эфир)	49,3	3,0	5,0	12,0	49,0	3,0	5,2	11,9
V		35	166—167 (хлороформ—петр. эфир)	62,8	5,2	4,9	11,1	62,3	5,2	4,8	11,1

5-Ароилметил-1,3-дифенилтиогидантоины (VI—X). Смесь 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты и 0,01 моля N,N' -дифенилтиомочевины в 15 мл сухого толуола кипятили 20 ч. После удаления толуола в вакууме реакционную смесь обработали разбавленным раствором едкого натра. Не растворившуюся в щелочи часть отфильтровывали, промыли водой. Для очистки кипятили в эфире, отфильтровывали в горячем виде, высушили при комнатной температуре (табл. 3).

ИК спектры, cm^{-1} : 1700—1710, 1660—1675 ($C=O$), 1605, 1570—1575 ($C=C$ аром.), 1150—1160 ($C=S$).

5-Ароилметил-1,3-дифенилтиогидантоины (VI—X)

Соединение	Ar	Выход, %	Т. пл., °C (спирт)	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
VI	C_6H_5	50	144—145	71,8	4,3	7,7	8,5	71,5	4,7	7,3	8,3
VII	$CH_3C_6H_4$	43	151—152	72,1	4,6	7,4	8,4	71,9	5,0	7,0	8,0
VIII		48	172—173	73,3	5,5	6,5	7,5	73,4	5,5	6,4	7,3
IX	$n\text{-}BrC_6H_4$	50	180—181	51,3	3,3	5,3	6,2	50,8	3,1	5,1	6,0
X	$n\text{-}ClC_6H_4$	55	169—170	65,3	3,9	6,4	7,7	65,6	4,1	6,7	7,6

ԹԻՈՄԻՋԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ β -ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. 5-ԱՐՈՒԼՄԵԹԻԼԻԳԱՆՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱՆՄԵՐԱՎՈՐՈՒՄԸ
5-ԱՐՈՒԼՄԵԹԻԹԻԱԶՈԼԻԴԻՆԴՈՆՆԵՐԻ

Ռ. Տ. ԿԱԶԻԿՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԱՔԱՇՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ
Լ. Ա. Գ. ԱՂԱՎՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 5-արոիլմեթիլթիոհիդանտոինները, ի տարբերություն թիոհիդանտոինի, ծծմբական թթվի և քաղցախաթթվի ջրային լուծույթում վերախմբավորվում են 5-արոիլմեթիլթիազոլիդինդիոնների:

INVESTIGATION OF REACTIONS BETWEEN β -AROYLACRYLIC ACIDS AND THIOUREA

III. REARRANGEMENT OF 5-AROYLMETHYLTHIOHYDANTOINS INTO 5-AROYLMETHYLTHIAZOLIDINDIONES

R. J. KHACHIKIAN, R. T. GRIGORIAN, G. A. PANOSSIAN,
S. M. ATASHIAN and S. G. AGBALIAN

It has been established that 5-aroylmethylthiohydantoins, unlike thiohydantoine, undergo rearrangement the presence of aqueous solution of sulphuric and acetic acids producing 5-aroylmethylthiazolidindiones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. R. Bally, C. P. Rondolph, Ber., 2, 2494 (1908).
2. T. B. Johnson, J. Biol. Chem., 11, 97 (1912).
3. F. A. Eberly, F. B. Dains, JACS, 58, 2544 (1936).
4. T. B. Johnson, A. J. Hill, E. B. Kelsey, JACS, 42, 1711 (1920).
5. Ր. Ժ. Խաչիկյան, Ս. Մ. Ատաշյան, Ս. Գ. Ագբալյան, Արմ. քիմ. ժ., 34, 775 (1981).
6. Ա. Ա. Աբրամյան, Ա. Տ. Եղոսյան, Ր. Ա. Մեջրոյան, ЖАХ, 30, 817 (1975).
7. Ա. Ա. Աբրամյան, Ա. Խ. Խանզադյան, Արմ. քիմ. ժ., 31, 790 (1978).