

Stephen's reaction and by a subsequent reduction of the nitrovinyl derivative.

The corresponding secondary and tertiary amines have been obtained on the basis of dimethoxyphenyl cycloalkaneethylamines.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kametani, K. Kigasawa, M. Hllragi, J. Pharm. Soc. Jap., 97, 519 (1977); РЖХ, IE98 (1978).
2. А. А. Агекян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 30, 483 (1977).
3. А. А. Агекян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 27, 687 (1974).
4. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 637.
5. J. Knabe, P. Herbolt, N. Rappenthal, Arch. Pharm., 299, 534 (1966).
6. J. Diamond, W. F. Druse, F. T. Tyson, J. Org. Chem., 22, 399 (1957).
7. М. Г. Цинкер, А. Л. Мнджоян, Н. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 22, 314 (1969).
8. Пат. ФРГ. 1124485 (1961), [С. А., 57, 9738e (1962)].

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 697—701 (1985 г.)

УДК 547.789.6 : 66(088.8)

СИНТЕЗ 2-КАРБАЛКОКСИСАХАРИНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АМИНАМИ

В. А. ШКУЛЕВ, Э. А. ЭКМЕКДЖЯН и О. Л. МНДЖОЯН

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

Поступило 10 VII 1984

Синтезирован ряд 2-карбалкоксисахарinov. На примере 2-карбетоксисахарина изучена их реакция с аминами. Установлено, что в зависимости от природы амина взаимодействие может происходить как за счет карбонильной группы цикла, так и за счет карбетоксильной группы.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

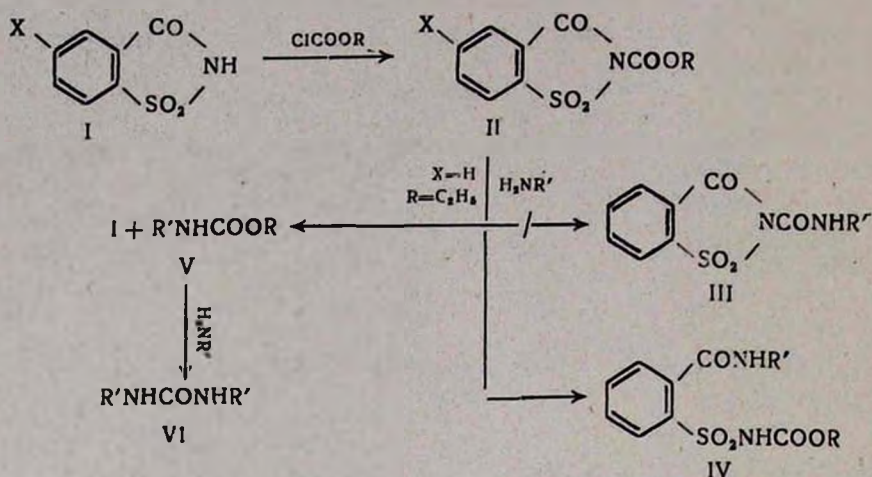
Введение в положение 2 молекулы сахараина карбалкокси- или N-алкилкарбамоил-групп приводит к появлению соответственно бактерицидных [1] или фунгицидных [2] свойств.

С целью поиска новых активных соединений этого класса нами был осуществлен синтез 2-карбалкокси-5-алкоксисахарinov и далее на их основе предполагалось получить 2-(N-алкилкарбамоил)-5-алкоксисахарины.

2-Карбалкокси-5-алкоксисахарины II были получены взаимодействием натриевых солей ранее описанных 5-алкоксисахарinov I [3] и соответствующих эфиров хлоругольной кислоты по методике, аналогичной [4]. Однако реакция II с аминами в условиях, описанных для взаимодействия 2-карбетоксисахарина с анилином и *n*-фенетидином [5], привела не к ожидаемым III, а к трудно разделяемой смеси продуктов.

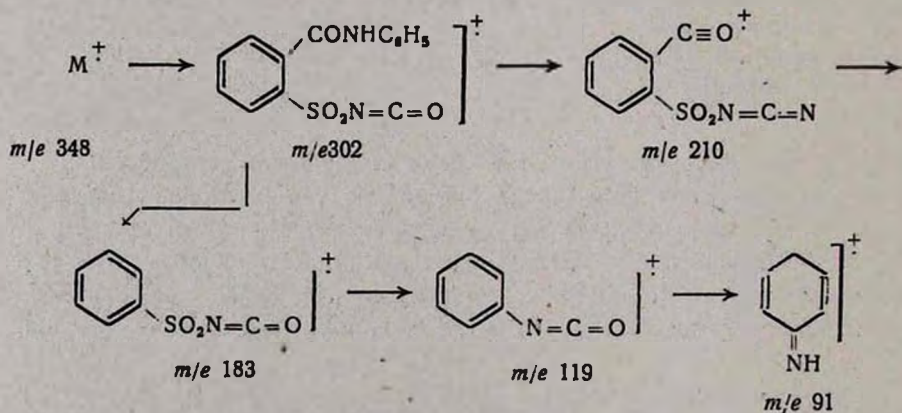
Поэтому реакции 2-карбетоксисахарина с аминами на примере анилина и бутиламина была изучена нами более подробно.

Показано, что взаимодействие 2-карбэтоксисахарина с анилином в безводном бензоле приводит в основном к N-(2-фенилкарбамоилбензолсульфонил)этилкарбамату (IV, R'=C₆H₅) и небольшим количествам N-фенилуретана V (10—20%) и сахараина, которые были разделены дробной кристаллизацией из водного этанола. Ожидаемое соединение III (R'=C₆H₅) [5] в заметных количествах не образуется.



X = H, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇; R = CH₃, C₂H₅, *изо*-C₄H₉; R' = C₄H₉, C₆H₅

Образование IV (R'=C₆H₅) подтверждено данными ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения при 1790 и 1680 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям СО-групп, а в масс-спектре—молекулярный пик и характерная картина фрагментации.



Изучение продуктов реакции 2-карбэтоксисахарина с бутиламином показало, что в отличие от реакции с анилином основным продуктом реакции является N-бутилуретан V (R'=C₄H₉) (50—60%).

Строение полученных N-фенил- и N-бутилуретанов подтверждено данными масс-спектров, ИК спектроскопии, а также, косвенно, тем, что увеличение количества амина в реакционной среде приводит к об-

разованию в заметных количествах соответствующих симм-мочевин VI, которые были выделены и идентифицированы.

Таким образом, 2-карбэтоксисахарин взаимодействует с аминами как за счет карбонильной группы кольца, так и за счет карбэтоксильной группы. В последнем случае 2-карбэтоксисахарин проявляет ацилирующие свойства, аналогично ацилсахаринам [6].

Биологические испытания II показали, что они не обладают противосудорожной, антибактериальной и анальгетической активностью.

В результате исследований соединений II в ВНИИХСЗО выявлена высокая гербицидная активность.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, масс-спектры—на приборе MX-1303. ТСХ проводилась на пластинках «Силуфол UV-254», проявление—в УФ свете.

2-Карбалкоксии-5-алкоксисахарины II получены по методике, аналогичной получению 2-карбэтоксисахарина [4]. Выходы и константы полученных соединений приведены в табл. ИК спектр II, ν , см^{-1} : 1730—1735, 1790—1810 (CO).

N-(2-Фенилкарбамоилбензолсульфонил)этилкарбамат (IV, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$). К суспензии 5,1 г (0,02 моля) 2-карбэтоксисахарина в 50 мл сухого бензола при комнатной температуре прикапывают 1,86 г (0,02 моля) анилина, причем смесь слегка разогревается. Затем смесь нагревают на кипящей водяной бане 15—20 мин, бензол отгоняют при пониженном давлении и оставшийся густой сиропобразный остаток перекристаллизовывают из 70% этанола. После повторной перекристаллизации выход IV 2,7 г (39%). Т. пл. 170—3°; R_f 0,46. Найдено %: С 55,01; Н 4,82; N 8,31; S 8,96. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено %: С 55,16; Н 4,63; N 8,04; S 9,02.

В спиртовом растворе остаются N-фенилуретан и сахарин. Последний при стоянии выпадает в осадок; R_f 0,36. После концентрирования объединенных спиртовых растворов выпадает в осадок и N-фенилуретан. R_f 0,8. Выход V, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, 10—20%. M^+ 165 m/e . Т. пл. 52°.

Подвижная фаза, использованная при ТСХ этих соединений,—бутанол—аммиак (7 : 3).

N,N-Дифенилмочевина (VI, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) получается с 10—15% выходом по вышеприведенной методике при использовании 0,04 моля анилина. Т. пл. 235°; R_f 0,75. M^+ 212 m/e .

N-Бутилуретан (V, $R' = \text{C}_4\text{H}_9$) и N-(2-бутилкарбамоилбензолсульфонил)этилкарбамат (IV, $R' = \text{C}_4\text{H}_9$) получены по вышеприведенной методике с использованием 1,46 г (0,02 моля) бутиламина. N-Бутилуретан V очищался перегонкой в вакууме. M^+ 145 m/e . N-(2-Бутилкарбамоилбензолсульфонил)этилкарбамат (IV, $R' = \text{C}_4\text{H}_9$) выделен с 10% выходом из спиртового раствора, т. пл. 130—135°. M^+ 328 m/e .

N,N-Дибутилмочевина (VI, C_4H_9) выделена с 45—55% выходом по вышеприведенной методике при использовании 0,04 моля бутиламина. Т. пл. 71°. M^+ 172 m/e .

2-Карбалкокси-5-алкоксисахарины II

Таблица

X	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				R _f [*]
				C	H	N	S	C	H	N	S	
CH ₃ O	C ₂ H ₅	45,8	172,5—174	46,40	3,96	4,61	11,12	46,31	3,89	4,91	11,24	0,37
C ₂ H ₅ O	CH ₃	46,6	175—177	46,60	4,10	4,51	11,03	46,31	3,89	4,91	11,24	0,36
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	56,9	151—153	48,45	4,70	4,53	10,38	48,16	4,38	4,68	10,71	0,38
C ₂ H ₅ O	изо-C ₄ H ₉	60,1	124—126	51,74	5,08	4,47	10,14	51,38	5,23	4,28	9,86	0,48
C ₃ H ₇ O	изо-C ₄ H ₉	59,6	116,5—117,5	53,00	5,60	4,22	9,44	52,77	5,61	4,10	9,39	0,49

* Подвижная фаза: эфир—петролейный эфир, 3:2,

2-ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻՍԱԽԱՐԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Ա. ՇԿՈՒԼՅՈՎ, Է. Հ. ԷԲՄԵԶՅԱՆ և Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ

Սինթեզված են 2-կարբալկօքսի-5-ալկօքսիսախարիններ: 2-Կարբալկօքսիսախարինի օրինակի վրա ուսումնասիրված է նրանց փոխազդեցությունը անիլինի և բուտիլամինի հետ: Ապացուցված է, որ 2-էթօքսիսախարինը ցուցաբերում է ացիլացնող հատկություն, որը որոշակի ձևով կապված է միջավայրի բևեռության հետ:

SYNTHESIS OF 2-CARBALKKOXYSACHARINES AND THEIR INTERACTION WITH AMINES

V. A. SHKULYOV, E. H. EKMEKJIAN and H. L. MNJOYAN

2-Carbalkoxy-5-alkoxysacharines have been synthesized. Their interaction with aniline and butylamine has been studied on the example of 2-carbalkoxysacharine. It has been demonstrated that 2-carbethoxysacharine displays acylating properties which are distinctly connected with the polarity of the reaction medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яп. пат. 49—20779; РЖХ, 20325П (1975).
2. Пат. ФРГ 1953422; С. А., 73, 25448Х (1973).
3. В. А. Шулев, О. Л. Минжоян, Хим.-фарм. ж., 10, 82 (1977).
4. G. Hamor, J. Pharm. Sci., 50, 672 (1961).
5. C. Finzi, M. Collona, Gazz. chim. Ital., 68, 132 (1938), С. А., 32, 6638 (1938).
6. F. Micheel, M. Lorenz, Ann., 608, 242 (1966).

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 701—704 (1985 г.)

УДК 547.752+547.756

РЕАКЦИИ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИНДОЛАЛЬДЕГИДА И β -АНИЛОВ ИЗАТИНА С ТРИГАЛОИДУКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН, Н. Д. МКРТЧЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 X 1984

Взаимодействием некоторых шиффовых оснований индолальдегида и β -анилов изатина с трихлор- и трифторуксусными кислотами выделены либо тригаловдуксунокислые соли шиффовых оснований, либо соли сложных эфиров гем-аминспиртов.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что шиффовы основания бензальдегида при взаимодействии с трихлоруксусной кислотой образуют трихлор-