

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.589+547.78

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ
КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

V. СИНТЕЗ *N,N'*-бис(β -АРОИЛ- α -КАРБОКСИЭТИЛ)- И
N,N'-бис(β -АРОИЛЭТИЛ)ТИОМОЧЕВИН

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Э. В. САФАРЯН, С. М. АТАШЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 I 1985

Некоторые электрофильные олефины взаимодействуют с тиомочевинной и тиоцианатом аммония, образуя аддукты, либо продукты их внутримолекулярной циклизации, причем в зависимости от условий тиомочевина реагирует как S- или N-нуклеофил [1—6].

Ранее нами было показано, что взаимодействие β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной в зависимости от условий реакции может привести к образованию производных тиогидантоина, тиазолидинона и тиазолидиндиона [1—4].

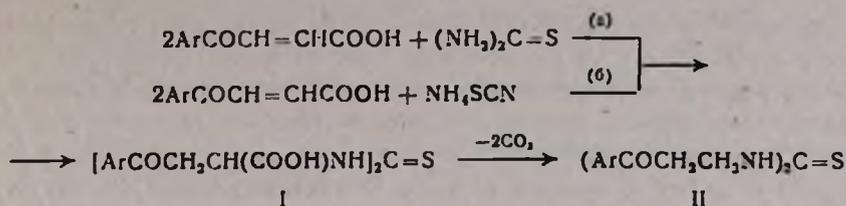
В настоящем сообщении приведены результаты изучения взаимодействия β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной при кипячении в диметилформамиде.

Установлено, что в этих условиях β -ароилакриловые кислоты взаимодействуют с тиомочевинной с образованием *N,N'*-бис(β -ароилэтил)-тиомочевин II и *N,N'*-бис(β -ароил- α -карбоксиэтил)тиомочевин I. Соотношение образующихся I и II зависит от длительности реакции. При кратковременном нагреве выходы кислот I выше, кипячение в течение 18 ч приводит вследствие декарбоксилирования к преимущественному образованию II. Моноалкилированные тиомочевины не были выделены, как и в случае реакции β -ароилакриловых кислот с мочевиной [5].

Далее нам удалось показать, что реакция β -ароилакриловых кислот с тиоцианатом аммония также приводит к образованию *N,N'*-дизамещенных I и II.

Необходимо отметить, что в препаративном отношении реакция (б) предпочтительнее, поскольку она осуществляется кипячением исходных компонентов в метаноле, конечные продукты образуются с несколько более высокими выходами, чем в случае (а).

Основываясь на данных элементного анализа и известного факта о том, что в апротонных растворителях тиомочевина взаимодействует с активированными олефинами как N-нуклеофил [6, 7], предложена схема реакции, включающая нуклеофильное присоединение тиомочевинны по α -углеродным атомам двух молекул β -ароилакриловых кислот (литературные данные однозначно свидетельствуют об α -ориентации нуклеофильной атаки по двойной связи β -ароилакриловых кислот) [8, 9].



Строение синтезированных соединений было, в основном, установлено на основании анализа данных масс-спектров, поскольку спектры ПМР оказались малоинформативными ввиду ограниченной растворимости I и II.

В масс-спектрах II пики молекулярных ионов не обнаружены, зафиксированы осколочные ионы с m/e , соответствующими Ar^+ , $ArCO^+$, $ArCOCH_2CH_2^+$. В случае, когда $Ar = n\text{-}BrC_6H_4$, судя по характерному триплету пиков ионов, содержащих атомы брома, сделан вывод о наличии в молекуле двух атомов брома. Строение I и II подтверждено также данными ИК и УФ спектров.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303, УФ спектры—на спектрофотометре СФ-4А, ИК спектры—на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Азот определяли по модифицированному методу Дюма-Прегля с заменой кварцевой пробирки для сжигания на никелевую [10]. Серу определяли титриметрически по модифицированному методу [11]. Тонкослойная хроматография осуществлена на пластинках силуфол UV-254, подвижная фаза хлороформ-ацетон (3:1) или гексан-ацетон (10:1) соответственно для I и II. Проявитель—пары йода.

N,N'-бис(β-Ароилэтил)тиомочевины II. а) Смесь 0,02 моля β-аронл-акриловой кислоты, 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины в 5 мл ДМФА кипятят 8—10 ч. Реакционную смесь сливают на воду (300 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и обрабатывают 25 мл 5% раствора едкого кали. Нерастворившийся в щелочи осадок отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции. Высушенный осадок пересаждают из системы хлороформ—петролейный эфир (1:4—5) и далее промывают сухим эфиром (табл.).

ИК спектры, cm^{-1} : 1510—1530, 1580—1620 ($C=C$), 1675—1685 ($C=O$), 3300—3350 (NH), 1175—1185 ($C=S$). УФ спектры, λ_{max} (этанол), n_m : 244 ($Ar=C_6H_5$), 256 ($Ar=CH_2C_6H_4$), 258 ($Ar=BrC_6H_4$), 260 ($Ar=C_{10}H_{11}$).

N,N'-бис-(β-Ароил-α-карбоксиэтил)тиомочевины I. Объединенные фильтраты подкисляют уксусной кислотой. Выпавшие в осадок кислоты отфильтровывают, промывают водой, высушивают при комнатной температуре и очищают обработкой сухим эфиром (табл.). ИК спектры, cm^{-1} : 1710—1715, 1670—1680 ($C=O$), 1510—1520, 1590—1605 ($C=C$), 1180—1185 ($C=S$), 3200—3400 (NH, OH). УФ спектры, λ_{max} (этанол), n_m : 244 ($Ar=C_6H_5$), 256 ($Ar=CH_2C_6H_4$), 258 ($Ar=BrC_6H_4$), 260 ($Ar=C_{10}H_{11}$).

б) Смесь 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты и 1,52 г (0,02 моля) тиоцианата аммония в 10 мл метанола кипятят 12—14 ч. После удаления растворителя смолообразный осадок обрабатывают разбавленным раствором едкого кали, фильтруют, осадок промывают водой до нейтральной реакции, высушивают и очищают как в предыдущем опыте (табл.). II не дают депрессии т. пл. с соответствующими II, полученными по методу «а». УФ и ИК спектры идентичны.

Таблица

Замещенные тиомочевны I и II

Ag	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
C ₈ H ₈	H	51 (а)	192—193	66,5	5,9	8,1	9,1	67,0	5,9	8,2	9,4
		55 (б)	193—194	67,2	5,5	8,1	9,7	67,0	5,9	8,2	9,4
C ₈ H ₈	COOH	15 (а)	186—188	59,3	4,8	6,6	7,4	58,9	4,7	6,5	7,5
		33 (б)	186—188	58,6	5,0	6,8	7,1	58,9	4,7	6,5	7,5
п-CH ₃ C ₆ H ₄	H	40 (а)	210	67,7	6,4	7,5	8,4	68,4	6,6	7,6	8,7
		53 (б)	210—211	68,0	6,6	7,3	8,5	68,4	6,6	7,6	8,7
п-CH ₃ C ₆ H ₄	COOH	17 (а)	196—198	61,0	5,1	5,7	7,2	60,5	5,3	6,1	7,0
		28 (б)	196—198	60,8	5,7	6,4	6,8	60,5	5,3	6,1	7,0
п-BrC ₆ H ₄	H	59 (а)	232	46,5	3,0	5,7	6,8	45,8	3,6	5,6	6,4
		60 (б)	230—232	46,3	3,8	5,6	6,6	45,8	3,6	5,6	6,4
п-BrC ₆ H ₄	COOH	21 (а)	208—209	42,8	2,9	5,0	5,7	43,0	3,1	4,8	5,5
		22 (б)	208—209	43,3	3,4	4,6	5,3	43,0	3,1	4,8	5,5
β-тетралия	H	75 (а)	203—204	72,7	7,1	6,8	7,6	72,3	7,2	6,2	7,1
		78 (б)	205—206	72,8	6,9	6,9	7,2	72,3	7,2	6,2	7,1
β-тетралия	COOH	12 (а)	181—183	62,9	5,8	5,0	6,4	63,1	6,0	5,2	6,0
		11 (б)	182—183	63,4	6,3	5,5	5,8	63,1	6,0	5,2	6,0

Объединенные фильтраты из опыта «б» обрабатывают как в предыдущем опыте и очищают сухим эфиром (табл.). I не дают депрессии т. пл. с соответствующими I, полученными по методу «а». ИК и УФ спектры идентичны.

N,N'-бис-[β-(п-Бромбензоил)этил]тиомочевина. 5,1 г (0,02 моля) α-(п-бромбензоил)акриловой кислоты и 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины в 10 мл ДМФА кипятят 18 ч. Реакционную смесь обрабатывают как в опыте «а». Выход 4,5 г (88%). ИК спектр, см⁻¹: 1510, 1580 (C=C), 1675 (C=O), 1170 (C=S), 3320—3350 (NH). УФ спектр, λ_{max} (этанол), н.м.: 258.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачикян Р. Дж., Аташян С. М., Агбальян С. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 569.
2. Хачикян Р. Дж., Аташян С. М., Агбальян С. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 9, с. 775.
3. Хачикян Р. Дж., Григорян Р. Г., Аташян С. М., Паносян Г. А., Агбальян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 237.
4. Хачикян Р. Дж., Сафарян Э. В., Аташян С. М., Григорян Р. В., Агбальян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 490.

5. Хачикян Р. Дж., Сафарян Э. В., Аташян С. М., Азбалаян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 705.
 6. Lorund T., Szabo D., Neszmeyl A. — Acta Chim. Hung., 1977, vol. 93, № 1—4, p. 51.
 7. Zimmermann R. — Angew. chem., 1963, vol. 85, № 16/17, p. 1025.
 8. Рыбинская М. И., Несмеянов А. Н., Рыбин Л. В. — Усп. хим., 1967, т. 36, № 5, с. 1809.
 9. Чуркина Н. П., Гамбарян Н. П., Бочвар Д. А., Азбалаян С. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 370.
 10. Абрамян А. А., Ханзадян А. Х., Тевосян А. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 223.
 11. Абрамян А. А., Тевосян А. С., Мегроян Р. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 11, с. 817.

Армянский химический журнал, т. 39, № 12, стр. 763—766 (1986 г.)

УДК 547.362

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

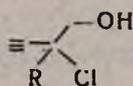
СХХХ. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ХЛОРГИДРИНЫ В РЕАКЦИИ ХРОМИЛХЛОРИДА С ЕНИНАМИ

Т. Т. МИНАСЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

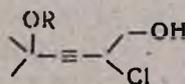
Поступило 11 VI 1985

Недавно нами сообщалось, что окисление енинов, их алкокси-, ацетокси- и оксопроизводных хромилхлоридом приводит к образованию ацетиленовых хлоргидринов [1]. С другой стороны, согласно литературным данным по окислению терминальных алкенов хромилхлоридом в образовавшихся хлорспиртах наиболее вероятно положение гидроксильной группы у конечного атома углерода [2]. На основании этих данных определялась структура синтезированных ацетиленовых хлоргидринов в работе [1]. Однако возникла необходимость уточнения этого положения. В данной работе приводятся дополнительные исследования по доказательству местоположения гидроксильной группы. Поскольку ни ИК, ни ПМР спектры синтезированных ацетиленовых хлоргидринов не являются абсолютно информативными относительно порядка присоединения OH и Cl по двойной связи, были сняты масс-спектры хлоргидринов I—IV.



I. R=H

II. R=CH₃



III. R=CH₃

IV. R=C₂H₅

В масс-спектрах хлоргидринов I и II максимальными по массовым числам являются пики, соответствующие молекулярным весам их структур 104, 106 и 118, 120, соответственно. Кроме того, есть пики ионов структур, полученных элиминированием групп CH₂O 74,76; 88,90. На-