

THE SYNTHESIS OF 1,4-DICHLORO-3-BUTENE-2-HYDROPEROXIDE BY CONJUGATED ADDITION OF CHLORINE AND HYDROGEN PEROXIDE TO α -CHLOROPRENE

G. S. GRIGORIAN, L. N. SAFARIAN, A. I. TAMOEVA,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The synthesis of 1,4-dichloro-3-butene-2-hydroperoxide has been carried out by conjugated addition of chlorine and hydrogen peroxide to α -chloroprene.

The reaction proceeds preferably as 3,4-addition with 84% yield of the main product.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 325.
2. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Товмасян В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Всесоюзная конф. по молекулярным перегруппировкам. Тезисы докладов. Ереван, 1985, с. 22.
3. Рахимов А. И. — Химия и технология органических перекисных соединений. М., Химия, 1979, с. 27, 29, 38.
4. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 4, с. 242.
5. Акопян С. К., Сарумян Е. А., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 395.
6. Dijkstra, Mosker H. S. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, № 14, p. 3474.
7. Schulz M., Rieche A., Kirschke K. — Chem. Ber., 1967, Bd. 1, № 2, S. 370.
8. Malr R. D., Graupner A. J. — Anal. Chem., 1964, vol. 36, A-1, p. 194.

Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 745—749 (1987 г.)

УДК 547.269.352.2+574.24

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

XIV. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АЛКОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН, А. П. ЕНГОЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

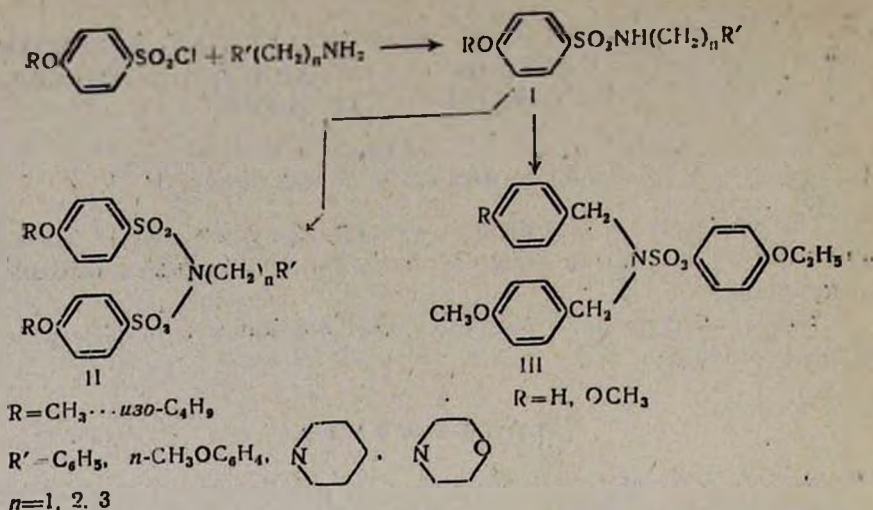
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VI 1985

Получен ряд производных сульфонамидов и -имидов и изучено их антибактериальное действие.

Табл. 2, библи. ссылок 9.

В продолжение прежних работ в области синтеза производных арилсульфоновых кислот [1], обладающих высокой биологической активностью [2—6], представлялось интересным получить сульфонамиды и имиды I и II:



Нагреванием эквимольных количеств алкоксибензолсульфонилхлоридов [7] с соответствующими первичными аминами [8, 9] в присутствии 10% водного раствора едкого натра получены сульфонамиды I. Сульфонамиды II синтезированы алкилированием I алкоксибензолсульфохлоридом в присутствии гидрида лития в среде ДМФА. Следует отметить, что соединение II ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_4H_9 , $n = 1$, $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$) получено как взаимодействием I ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$, $n = 1$) с 4-этоксibenзолсульфохлоридом, так и нагреванием I ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$, $n = 1$) с метоксибензолсульфохлоридом. Смешанные пробы соединений II ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_3H_7 , $\text{R}' = n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$, $n = 1$), полученных двумя способами, не дают депрессии точки плавления.

В плане оценки зависимости биологических свойств от структуры нами синтезированы также сульфонамиды III. Исследование этой реакции показало, что замещение водорода сульфамидной группы аралкильным радикалом по сравнению с арилсульфонильным протекает с более низкими выходами.

Строение соединений I—III доказано данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров, чистота проверена хроматографией.

Испытано *in vitro* антибактериальное действие соединений I—III известным методом серийных разведений в отношении стафилококка и дизентерийной палочки Флекснера. Установлено, что соединение II ($\text{R} = \text{CH}_3 \dots \text{изо-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 2$) задерживает рост тест-микробов в концентрации 2,5 мг/мл, в то время как остальные сульфонамиды I—III не оказывают влияния на их рост даже в концентрации 5 мг/мл.

Экспериментальная часть

ТСХ осуществляли на пластинках «Silufol-254» в системе бензол—ацетон (1:1) для I и бензол для II и III, проявление в УФ свете. ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10, ПМР спектры—на приборе «Вариан Т-60» с рабочей частотой 60 МГц в дейтерохлороформе и ацетоне с внутренним стандартом ТМС.

Амиды 4-алкоксибензолсульфоновой кислоты I. Смесь 0,05 моля соответствующего амина, 7 мл воды и 0,05 моля 4-алкоксибензолсульфо-

хлорида при перемешивании нагревают на водяной бане 30 мин. Затем прибавляют в течение 20—30 мин 20 мл 10% едкого натра. Продолжают нагревание еще один час. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 1). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1160—1170 (SO_2 сим.), 1310—1325 (SO_2 асим.), 3290 (NH).

ПМР спектр I ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $n=1$), δ , м. д.: 3,80 с (3H, OCH_3), 4,03 д (2H, CH_2), 6,43 ш. т. (1H, NH), 7,00 с (5H, C_6H_5), 6,80, 7,56 (по 2H, система AA'BB', C_6H_4). ПМР спектр I ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$), δ , м. д.: 2,70 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3,1 к (2H, NHCH_3), 3,80 с (3H, OCH_3), 4,65 т (1H, NH), 7,11 м (5H, C_6H_5), 6,85, 7,62 (по 2H, система AA'BB', C_6H_4).

Таблица 1

Амиды 4-алкоксибензолсульфоновой кислоты I

R	R'	n	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
					N	S	N	S	
CH_3	C_6H_5	1	71	104—105	5,31	11,20	5,05	11,56	0,58
C_2H_5	C_6H_5	1	60	115—116	5,14	11,10	4,80	11,00	0,63
C_3H_7	C_6H_5	1	83	99—100	4,56	10,80	4,58	10,49	0,68
C_4H_9	C_6H_5	1	78	95—96	4,43	9,95	4,38	10,03	0,74
<i>изо</i> - C_4H_9	C_6H_5	1	75	119—120	4,62	10,33	4,38	10,03	0,76
CH_3	C_6H_5	2	55	52—53	5,02	10,63	4,80	11,00	0,56
C_2H_5	C_6H_5	2	66	59—60	5,00	10,50	4,58	10,49	0,62
C_3H_7	C_6H_5	2	65	72—73	4,06	10,35	4,38	10,03	0,70
C_4H_9	C_6H_5	2	67	69—70	4,57	9,69	4,20	9,61	0,73
<i>изо</i> - C_4H_9	C_6H_5	2	69	66—67	4,54	9,78	4,20	9,61	0,78
CH_3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	1	73	116—117	4,91	10,11	4,55	10,43	0,48
C_2H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	1	59	118—119	4,22	9,85	4,35	9,97	0,53
C_3H_7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	1	79	79—80	4,41	9,40	4,17	9,55	0,62
C_4H_9	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	1	76	88—89	4,23	9,04	4,00	9,17	0,65
<i>изо</i> - C_4H_9	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	1	77	109—110	4,14	9,05	4,00	9,17	0,67
C_2H_5		3	57	85—86	8,23	9,87	8,58	9,82	0,55*
C_3H_7		3	66	87—88	8,51	10,05	8,53	9,76	0,57*

* Система—ацетон.

Имиды 4-алкоксибензолсульфоновой кислоты II и амиды III. К раствору 0,01 моля соответствующего сульфонида I в 40 мл сухого диметилформамида прибавляют 0,012 моля гидрида лития и реакционную массу перемешивают 30—40 мин. Затем прибавляют 0,01 моля 4-алкоксибензолсульфохлорида (или 4-метоксибензилхлорида) и смесь нагревают на водяной бане в течение 8—9 ч. После охлаждения содержимое колбы выливают в стакан со льдом. Кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта (табл. 2). Выход III ($\text{R}=\text{H}$) 31%, т. пл. 80—81°, R_f 0,75. Найдено %: N 3,56; S 7,19. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено %: N 3,17; S 7,26. Выход III ($\text{R}=\text{CH}_3$) 33%, т. пл. 49—50°, R

0,64. Найдено %: N 3,70; S 7,23. $C_{24}H_{27}NO_5S$. Вычислено %: N 3,50; S 8,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1180—1185 (SO_2 сим.), 1350—1360 (SO_2 асим.).

Таблица 2

Имиды 4-алкоксибензолсульфоновой кислоты II

R	R'	n	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
					N	S	N	S	
CH ₃	C ₆ H ₅	1	60	167—168	3,48	13,60	3,13	14,32	0,45
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	1	51	104—105	3,25	13,61	2,94	13,48	0,60
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	1	61	62—63	2,98	13,00	2,78	12,73	0,80
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	1	59	83—84	2,76	12,40	2,63	12,06	0,90
изо-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	1	60	110—111	2,92	12,27	2,63	12,06	0,92
CH ₃	C ₆ H ₅	2	52	117—118	3,13	14,24	3,03	13,89	0,40
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	2	50	56—57	3,12	12,77	2,86	13,09	0,57
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	2	55	47—48	2,60	12,07	2,70	12,38	0,71
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	2	51	74—75	2,46	11,70	2,56	11,75	0,72
изо-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	2	48	76—77	2,82	11,96	2,56	11,75	0,85
CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	1	40	135—136	3,24	13,12	2,93	13,42	0,63
CH ₃ , C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃	1	38	71—72	2,82	13,03	2,84	13,04	0,50

ПМР спектр II ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$, $n=1$), δ , м. д.: 3,80 с (6H, OCH₃), 4,85 с (2H, CH₂), 7,25 м (5H, C₆H₅), 6,86, 7,65 (по 4H, система AA'BB', C₆H₄). ПМР спектр II ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$, $n=2$), δ , м. д.: 2,95 τ (2H, CH₂C₆H₅), 3,80 с (6H, OCH₃), 3,82 τ (2H, NCH₂), 7,20 с (5H, C₆H₅), 6,97, 7,85 (по 4H, система AA'BB', C₆H₄).

ԱՐԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XIV. 4-ԱԿՕԲՍԻՐԵՆՋՈՒՍՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՄԱՆՐԷԱՑԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ Լ Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Համապատասխան ամիների և 4-ակօբսիբենզոլսուլֆոնորիդների փոխազդմամբ ստացված են մոնո- և դիսուլֆոնամիդներ, որոնց կառուցվածքները հաստատված են իկ և ԿՄՌ սպեկտրներով: Ուսումնասիրված է նրանց հակամանրէային հատկությունները:

ARYLSULFONIC ACID DERIVATIVES

XIV. SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF NEW DERIVATIVES OF 4-ALKOXYBENZYL SULFONAMIDES

L. A. GRIGORIAN, M. A. KALDRİKIAN, A. P. YENGOYAN
and R. V. PARONIKIAN

Mono- and disulfonamides have been synthesized by the reaction of corresponding amines with *p*-alkoxybenzylsulfonyl chlorides and have been tested for their antibacterial activity.

1. Григорян Л. А., Калдрикян М. А., Пароникян Г. М., Акопян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 177.
2. Падейская Е. Н., Полухина М. М. — Сборник трудов ВНИХФИ, М., 129, 1971.
3. Щукина М. Н. — Мед. пром. СССР, 1963, № 3, с. 7.
4. Veda T., Toyoschima S. — С. А. 1951, vol. 51, 9922a.
5. Weber H., Aumüller W., Muth K. und andere — Arzneim.-Forsch., 1969, vol. 19, № 8a, p. 2099; Hildman W., Schulmann R. — Arzneim.-Forsch., 1966, vol. 16, № 4 p. 5681.
6. Masters R. E., Rost W. J. — J. Pharm. Sci., 1978, vol. 67, № 6, p. 857.
7. Morgans M. S., Retcher L. H. — J. Am. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 375.
8. Ароян А. А., Есаян А. С. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 5, с. 407.
9. Ароян А. А., Ариакян Р. Ш., Овсепян Т. Р. — Изв. АН Арм.ССР, сер. хим., 1963, т. 16, № 3, с. 277.

Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 749—755 (1987 г.)

УДК 547.491+781.3.07

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *симм*-ТРИАЗИНИЛОКСИАМИДОВ

В. В. ДОВЛЯТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

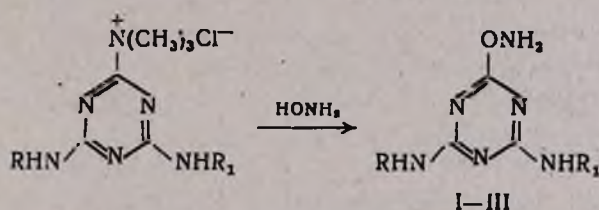
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Взаимодействием триазилилоксиаминов с карбонильными соединениями, алкил-, арилизоцизнатами, хлорангидридами кислот получены новые производные триазилилоксиаминов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

В патентной литературе [1, 2] в качестве противовоспалительных препаратов и гербицидов описаны *симм*-триазилилоксиамины. Последние были получены нами взаимодействием соответствующих четвертичных аммониевых солей триазинового ряда [3, 4] с гидроксиламином.



I, R=R₁=C₂H₅; II, R=C₂H₅, R₁=*изо*-C₃H₇; III, R=R₁=*изо*-C₃H₇

Данные относительно их химических свойств отсутствуют.

В ходе синтеза новых пестицидов на основе О-гетерилзамещенных производных гидроксиламина нами было найдено, что указанные соединения при нагревании в тщательно обезвоженных индифферентных растворителях (толуол, ксилол) образуют соответствующие оксипроизводные. При кипячении в воде и стоянии в эфирном растворе хлористого водорода либо в водной щелочи также превращаются в окситриазины.