

4-carboxylic acids with propargyl alcohol and 2-butyne-1-ol the corresponding propynilic and 2-butylnilic esters have been obtained. H-NMR, IR and mass-spectra of the synthesized compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Oettingen W. F., Garcia F. — J. Pharmacol., 1929, v. 36, p. 355.
2. Пат. 2. 993. 891 (1961), США—РЖХ, 1962, 19Л 137.
3. Genge D. E., Trivedi J. J. — J. Indian Chem. Soc., 1960, v, 37, № 8, p. 428.
4. Дэйсон Г., Мей П. — Химия синтетических лекарственных веществ. М., «Мир», 1964, с. 257.
5. Арутюнян В. С., Ростомян Л. О., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 11, с. 958.
6. Габриелян С. М., Ростомян Л. О., Хачикян А. Г., Залинян М. Г., Мардоян М. К. — Сб. «Химия и химическая технология», вып. 2. Ереван, ЕГУ, 1983, с. 112.
7. Millard B. J. — OMS, 1968, v, 1, p. 279.
8. Honkanen E., Moisio T., Karvonen P. — Acta chem. Scand., 1965, v, 19, p. 370.
9. Mc. Fadden W. H., Day E. A., Diamond M. J. — Anal. Chem., 1965, v, 37, p. 89.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 288—292 (1988 г.)

УДК 547.491+781.3.07+541.11

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-СИММ-ТРИАЗИНИЛАРИЛСУЛЬФАМИДОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН, А. Г. АКОПЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

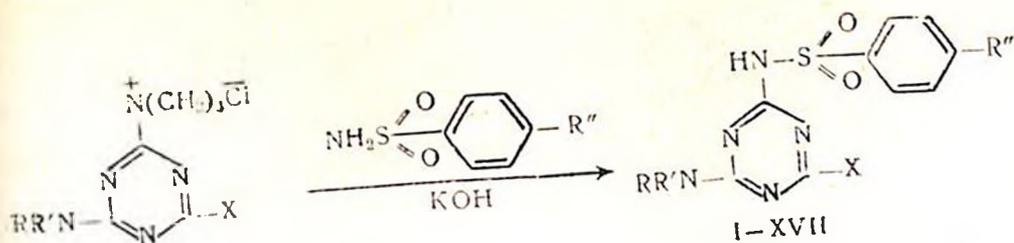
Синтезированы N-симм-триазиниларилсульфамиды и изучено их взаимодействие с дихлорэтаном.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

N-симм-Триазиниларилсульфамиды, будучи NH-кислотами, явились бы удобными объектами для введения в их состав 2-хлорэтильной группы, что дало бы возможность изучения на примере полученных при этом N-2-хлорэтил-N-симм-триазиниларилсульфамидов реакции перегруппировки-циклизации [1, 2].

Некоторые N-симм-триазиниларилсульфамиды описаны в литературе [3]. Синтез таких сульфамидов основан на взаимодействии хлористого цианура с N-натрийарилсульфамидом. Располагая этими данными, мы все же сочли более целесообразным синтезировать указанные соединения из легко получающихся монохлор-симм-триазинов, содержащих различные заместители, предварительно превращая их в четвертичные триметиламмониевые соли. Последние применялись нами ранее для получения новых производных симм-триазина реакцией с различными нуклеофилами [4—6].

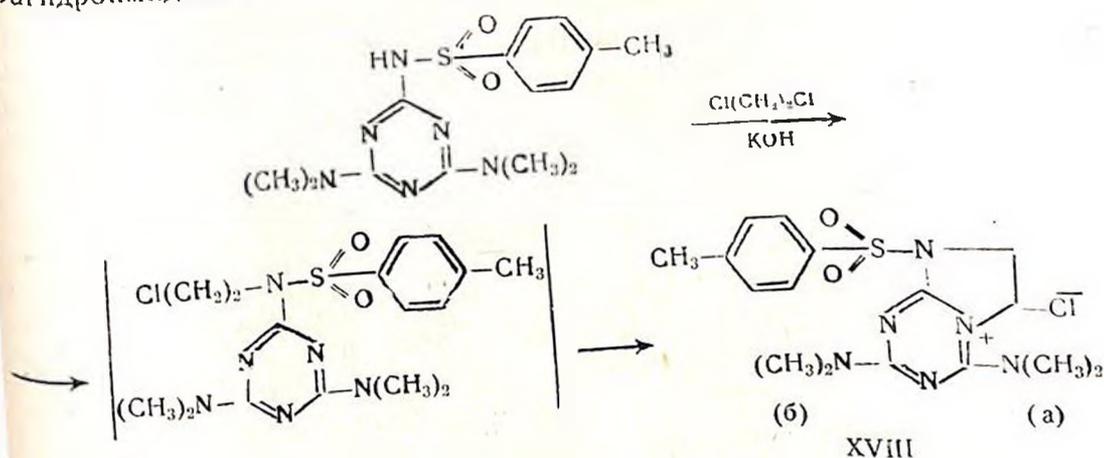
В настоящей работе изучено взаимодействие указанных солей арилсульфамидами в присутствии щелочи.



$R'' = \text{CH}_3$ (I-VI). NH_2 (VII-XII). Cl (XIII-XVII).
 I, VIII, XIII. $R=R'=\text{CH}_3$, $X=\text{OCH}_3$; II, IX, XIV. $R=R'=\text{CH}_3$; $X=\text{SCH}_3$;
 III. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{OCH}_3$; IV. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{SCH}_3$;
 V, X, XV. $R=R'=\text{CH}_3$, $X=\text{N}(\text{CH}_3)_2$; VI, XI, XVI. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{NHC}_2\text{H}_5$;
 VII, XII, XVII. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{iso-NHC}_2\text{H}_5$.

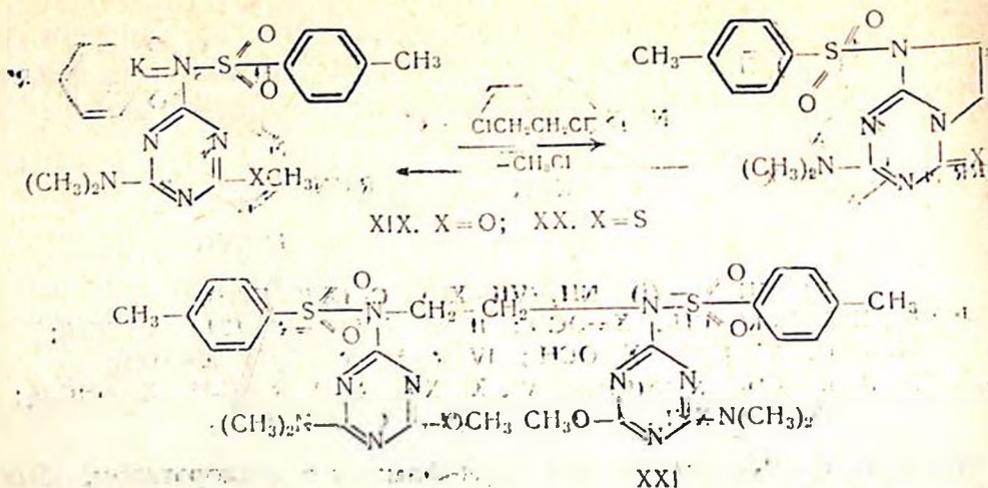
Найдено, что *N*-симм-триазинилсульфамиды с дихлорэтаном, обычно берущимся в избытке, в зависимости от природы заместителей симм-триазинового кольца реагируют по-разному.

Так, 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-*n*-толуолсульфамид в присутствии едкого кали с дихлорэтаном, по-видимому, через промежуточное 2-хлорэтилпроизводное образует хлористый сульфонтетрагидроимидазо-симм-триазиний.



Образующаяся таким образом соль при нагревании до 140° не претерпевает каких-либо изменений, в частности, элиминирования хлористого метила или образования *N*-2-хлорэтилпроизводного, как это имеет место при аналогичных реакциях перегруппировки-циклизации 2-хлорэтоксисимм-триазинов [1, 2].

Интересно отметить, что если 2-диметиламино-4-метилтиопроизводное в аналогичных условиях реагирует с дихлорэтаном в соотношении 1:1 и в результате элиминирования хлористого метила образует только 2-диметиламино-4-тион-8-*n*-толуолсульфон-4,5,6,7-тетрагидроимидазо[3, 2-а]-симм-триазин (XX), то в случае 2-диметиламино-4-метоксипроизводного в результате взаимодействия исходных реагентов в соотношениях 1:1 и 1:2, наряду с 2-диметиламино-4-оксо-8-*n*-толуолсульфон-4,5,6,7-тетрагидроимидазо[3,2-а]-симм-триaziном (XIX) образуется также бис-продукт XXI.



Строение полученных соединений доказано данными ПМР и масс-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Спектры сняты на приборе «Varian T-60» в растворе CDCl_3 , внутр. эталон—ТМС, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 30 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявляли 2% $\text{AgNO}_3 + \text{БФС} + 4\%$ лимонной кислоты.

N-симм-Триазиниларилсульфамиды I—XVII (табл. 1). К суспензии 0,1 моля калиевой соли арилсульфамида, полученной из 0,1 мол. арилсульфамида и 6,6 г (0,3 моля) 84% едкого-калия в 50 мл сухого ацетона, прибавляют 0,1 моля соответствующего хлористого симм-триазинилтриметиламмония и смесь перемешивают при 25—30° 24 ч. Фильтруют KCl , ацетон упаривают, осадок обрабатывают водой. Соединения I—XVII фильтруют и сушат на воздухе. Выходы физико-химические константы приведены в таблице. Смешанные пары с известными в литературе образцами [1, 2] не дают депрессии т. пл.

Хлористый п-толуолсульфонтетрагидроимидазо-симм-триазинил XVIII. К 1,8 г (0,005 моля), калиевой соли 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-*p*-толуолсульфамида в 10 мл диметилформамида (ДМФА) прибавляют 4 г (0,04 моля) дихлорэтана и смесь нагревают при 100° 2 ч. Отгоняют ДМФ и избыток дихлорэтана в вакууме, остаток обрабатывают ацетоном и фильтруют KCl . После упаривания растворителя от фильтрата получают 1,5 г (75%) соединения XVIII с т. пл. 136—138°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,4 (3H, с. CH_3 аром.), 3,08 и 3,12 [по 3 с. с. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (б)], 3,30 [6H, с. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (а)], 4,35 (2H, т. NCH_2), 5,1 (2H, т. NCH_2), 7,30 и 7,85 (4H, м. 4H аром.). Найдено %: Cl 9,5, N 21,30; S 8,43. M^+ 393. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: Cl 8,9, N 21,07; S 8,03. M 398,91. R_f 0,40 (ацетон-вода, 5:1).

Соединения I—XVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
I	93	188—189	0,42	22,04	10,28	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ SO ₃	21,67	9,90
II	79	165—167	0,48	20,34	19,19	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ S ₂ O ₂	20,65	18,87
III	63	133—135	0,40	21,36	9,70	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ SO ₃	21,67	9,90
IV	65	130—132	0,42	20,90	18,50	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ S ₂ O ₂	20,64	18,87
V	70	166—167	0,34	25,23	9,81	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ SO ₂	25,00	9,52
VI	66	195—197	0,39	25,26	9,80	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ SO ₂	25,00	9,52
VII	48	255—256	0,43	23,73	9,60	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	24,00	9,14
VIII	52	178—180	0,33	25,74	10,20	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₃ S	26,92	9,87
IX	53	109—110	0,43	24,96	18,57	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₂ S ₂	24,70	18,82
X	45	208—210	0,35	29,57	9,26	C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₂ S	29,08	9,50
XI	67	241—243	0,39	28,96	9,83	C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₂ S	29,08	9,50
XII	40	233—235	0,45	28,24	9,48	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₂ S	27,92	9,11
XIII	62	190—192	0,40	20,64	9,29	C ₁₂ H ₁₄ ClN ₅ O ₃ S	20,38	9,32
XIV	72	80—82	0,34	19,30	18,20	C ₁₂ H ₁₄ ClN ₅ O ₂ S ₂	19,47	17,80
XV	57	148—150	0,36	23,22	8,42	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₂ S	23,56	8,98
XVI	45	170—172	0,45	23,31	8,52	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₂ S	23,56	8,98
XVII	67	255—256	0,50	22,39	9,00	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₆ O ₂ S	22,67	8,63

Соединения XIX, XXI. К 3 г (0,01 моля) калиевой соли соединения I в 20 мл ДМФА прибавляют 8 г (0,08 моля) дихлорэтана и смесь нагревают при 105° 4 ч. Фильтруют, от фильтрата в вакууме отгоняют ДМФА и избыток дихлорэтана, остаток обрабатывают эфиром и фильтруют. Осадок обрабатывают водой и отсасывают соединение XIX. Выход 0,9 г (30%), т. разл. 218—220°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,4 (3H, с, CH₃ аром), 3,05 и 3,12 [по 3H, с, с, N(CH₃)₂], 4,0 (4H, с, CH₂—CH₂), 7,2 и 7,7 (4H, м, 4H аром). Найдено %: N 21,00; S 9,12; M⁺ [M—SO₂] 271. C₁₄H₁₇N₅O₃S. Вычислено %: N 20,89; S 9,55. M 335,89. После упаривания эфира отделяют 0,9 г (30%) соединения XXI, с т. пл. 93—95°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,33 (6H, с, CH₃ аром), 3,00 [12H, с, N(CH₃)₂], 3,53 (4H, с, CH₂—CH₂), 3,73 (6H, с, OCH₃), 7,03 и 7,7 (8H, м, H аром). Найдено %: N 20,90; S 9,18. C₂₃H₃₆N₁₀O₆S₂. Вычислено %: N 20,83; S 9,52.

Соединение XX. (X=S). К суспензии 3,75 г (0,01 моля) калиевой соли соединения II в 15 мл ДМФА прибавляют 8 г (0,08 моля) дихлорэтана и смесь нагревают при 105° 4 ч. Фильтруют, от фильтрата в вакууме отгоняют ДМФА и избыток дихлорэтана, остаток обрабатывают эфиром и снова фильтруют. Получают 2,25 г (68%) соединения XX с т. разл. 210—212°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,4 (3H, с, CH₃ аром), 3,05 и 3,10 [по 3H, с, с, N(CH₃)₂], 3,98 (4H, с, CH₂CH₂), 7,05—7,9 (4H, м, арил). Найдено %: N 19,53; S 18,00; M⁺ [M—SO₂] 287. Вычислено %: N 19,94; S 18,23; M 351,46.

N-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼՍՈՒԼՖԱՄԻԴՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Վ. Ա. ԳԻՎԱԶՅԱՆ, Ս. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Մինթեզված են N-սիմ-տրիազինիլսուլֆամիդները և ուսումնասիրված է նրանց փոխազդեցությունը դիքլորէթանի հետ:

THE NEW DERIVATIVES OF N-SIMM-TRIAZINYL SULFAMIDES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN, A. G. HAKOPIAN and K. A. ELIAZIAN

N-Simm-triazinyl sulfamides have been synthesized and their interactions with dichloroethane have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. — ХГС, 1980, № 11, с. 1558.
2. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т. А., Саакян С. М. — ХГС, 1981, № 12, с. 1689.
3. Noetzer W. — Monatsh., 1962, у. 13, р. 1055; С. А. 1963.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.
5. Довлатян В. В., Элиазян К. А. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 4, с. 354.
6. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 26, № 3, с. 238.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 292—295 (1988 г.)

УДК 547.787.1+632.93^b

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ОКСАЗОЛИДИНА

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучено взаимодействие 2-амино-5-хлорметил оксазолина с арилизоцианатами.
Табл. 2, библиограф. ссылки 1.

Известно, что при взаимодействии цианамиды с эпихлоргидрином образуется 2-амино-5-хлорметил оксазолин (IБ), которому приписывается также таутомерная форма IА [1]. При взаимодействии арилизоцианата с указанным оксазолином можно было ожидать образования двух типов замещенных мочевины (А и Б).

