

Օրինթեզված 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. Hostzer 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 (1993 г.)

УДК 547.787.1+632.938

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛИДИНА

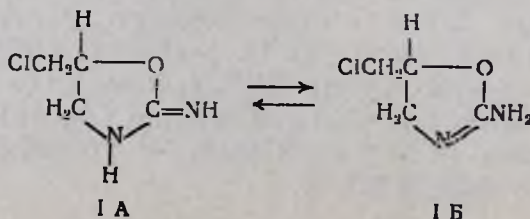
В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

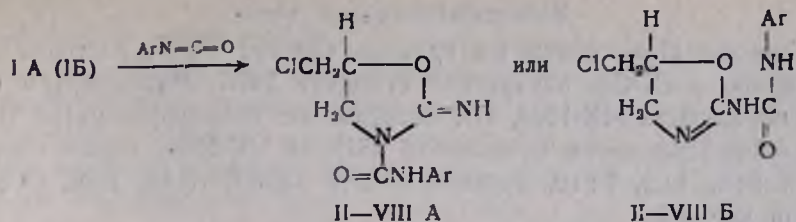
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучено взаимодействие 2-амино-5-хлорметил оксазолиина с арилизоцианатами.
Табл. 2, библи. ссылок 1.

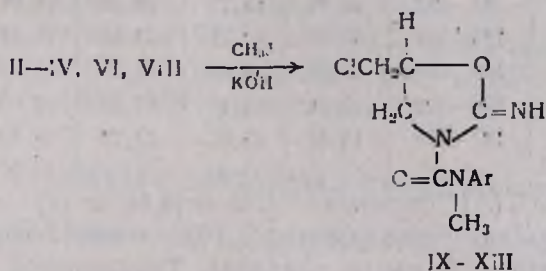
Известно, что при взаимодействии цианамиды с эпихлоргидрином образуется 2-амино-5-хлорметил оксазолин (ІБ), которому приписывается также таутомерная форма ІА [1]. При взаимодействии арил-изоцианата с указанным оксазолином можно было ожидать образования двух типов замещенных мочевины (А и Б).





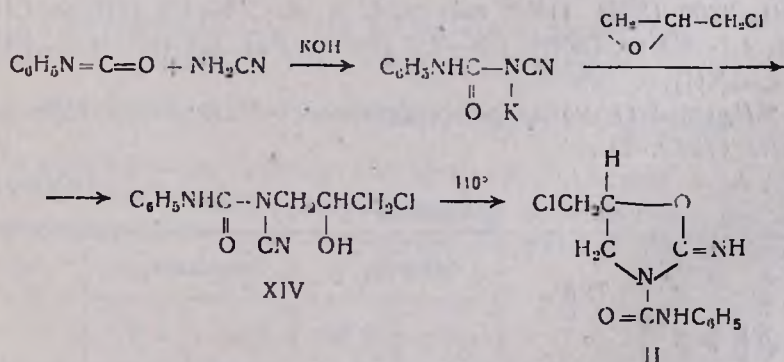
Ar = C₆H₅ (II), 3-ClC₆H₄ (III), 4-ClC₆H₄ (IV), 3,4-Cl₂C₆H₃ (V), 2-CH₃C₆H₄ (VI), 3-CH₃C₆H₄ (VII), 4-CH₃C₆H₄ (VIII).

Реакция 2-имино-5-хлорметиллоксазолина с арилизоцианатами протекает гладко в среде бензола в присутствии каталитических количеств пиридина при комнатной температуре. Для уточнения строения синтезированных мочевины было осуществлено их метилирование. Можно было предположить, что при наличии структур II—VIII A будет метилироваться только одна NH-группа, а в случае II—VIII B—две NH-группы. Оказалось, что в результате реакции образуются монометилпроизводные, что говорит в пользу структур A.



Ar = C₆H₅ (II, IX), 3-ClC₆H₄ (III, X), 4-ClC₆H₄ (IV, XI), 2-CH₃C₆H₄ (VI, XII), 4-CH₃C₆H₄ (VIII, XIII).

Окончательный выбор между структурами A и Б однозначно был сделан встречным синтезом соединения II A по схеме:



Соединение II A оказалось идентичным полученному из 2-амино-5-хлорметиллоксазолина.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60», растворители—ацетон—D₆ и CCl₄, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303, ИК спектры—на спектрофотометре UR-20. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан 1:1, 1:2, 7:10, проявление 2% AgNO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

2-Имино-3-арилкарбонамидо-5-хлорметилноксазолидины II—VIII (табл. 1).

Таблица 1

Соединения II—VIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
			Cl	N	Cl	N	
II	88	171—172	14,41	16,91	14,00	16,56	0,53
III	86	156—158	24,75	14,65	24,65	14,58	0,41
IV	97	191—192	25,00	14,12	24,65	14,58	0,42
V	56	173—174	33,60	13,27	33,02	13,02	0,38
VI	87	165—167	13,59	16,02	13,27	15,70	0,47
VII	80	106—102	12,84	15,47	13,27	15,70	0,40
VIII	84	187—188	13,52	15,91	13,27	15,70	0,43

Соединение II. К суспензии 1,35 г (0,01 моля) соединения I в 20 мл абс. бензола прибавляют 1,2 г (0,01 моля) свежеперегнанного фенилизотиоцианата и 3 капли пиридина. Реакционную смесь кипятят 10 мин с обратным холодильником и оставляют на ночь. Фильтруют, осадок промывают абс. эфиром и получают 2,2 г (87%) соединения II, т. пл. 171—172°, R_f 0,53 (ацетон-гексан 1:1). Найдено %: Cl 16,91; N 14,41. C₁₁H₁₂ClN₃O₂. Вычислено %: Cl 16,56; N 14,00. ИК спектр; ν , см⁻¹: 1060, 1115, 1200 (COC), 1540, 1590 (C=C), 1640 (C=O), 1690 (C=N), 3300 (NH). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,5—4,1 (4H, м, CH₂Cl и CH₂N), 4,7 (1H, м, OCH), 6,8—7,6 (5H, м. Ph), 6,4 (1H, м. с., NH), 9,1 (1H, с, =NH).

2-Имино-3-(N-метиларилкарбонамидо)-5-хлорметилноксазолидины IX—XIII (табл. 2).

Таблица 2

Соединения IX—XIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
			Cl	N	Cl	N	
IX	75	105—107	13,27	15,70	13,80	16,32	0,47
X	90	80—82	23,75	14,26	23,50	13,90	0,38
XI	86	83—85	23,17	13,64	23,50	13,90	0,40
XII	64	67—69	12,34	14,82	12,61	14,92	5,36
XIII	70	58—60	12,40	15,27	12,61	14,92	0,39

Соединение IX ($Ar=C_6H_5$). К суспензии 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 20 мл ацетона прибавляют 2,5 г (0,01 моля) соединения II и перемешивают до образования соли. Приливают 2,0 г (0,012 моля) йодистого метила и после 2-часового перемешивания при 20° оставляют на ночь. Отгоняют ацетон, остаток обрабатывают водой и отсасывают соединение IX. Выход 2,0 г (75%), т. пл. 105—107°, R_f 0,47 (ацетон-гексан 7:10). Найдено %: Cl 13,67; N 16,03. M^+ 267. $C_{12}H_{14}ClN_3O_2$. Вычислено %: Cl 13,80; N 16,32. M 267. ИК спектр, ν (cm^{-1}): 1560, 1595 ($C=C$) 1660, ($C=O$), 1690 ($C=NH$). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,96 и 3,22 (3H, с. NCH_3), 3,6—4,5 (4H, м, $ClCH_2$ и NCH_2), 5,0 (1H, м, OCH), 6,8—7,6 (5H, м, Ph), 11,7 и 12,1 (1H, NH).

N-Циан-N-(β -гидрокси- γ -хлорпропил)-N'-фенилмочевина (XIV). К 1,9 г (0,01 моля) N-кали-N-циан-N'-фенилмочевины в 5 мл воды прибавляют 0,93 г (0,01 моля) эпихлоргидрина и смесь перемешивают при 20—25° 12 ч. Осадок фильтруют и получают 1,8 г (70%) соединения XIV с т. пл. 87—88° (растворение в эфире и выпаривание фильтрата), R_f 0,45 (ацетон-гексан 1:2). Найдено %: Cl 14,34; N 17,00. $C_{11}H_{12}ClN_3O_2$. Вычислено %: Cl 14,00; N 16,56.

Циклизация соединения XIV в II. 1,25 г (0,005 моля) соединения XIV нагревают при 110° 15 мин. Массу обрабатывают эфиром, фильтруют и получают 1,13 г (90%) соединения II, т. пл. 170—171°.

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ՕՔՍԱԶՈԼԻՆԻՆԻ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԲԻ ՎՐԱ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ և Է. Ա. ԿԱԶԱՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-ամինա-5-քլորմեթիլօքսազոլինի և արիլիզոցիանատների փոխազդեցությունը: Ինչպես սպեկտրալ անալիզով, այնպես էլ հանդիպակաց սինթեզի ճանապարհով հաստատված է ստացված միացությունների կառուցվածքը

SYNTHESIS ON THE BASIS OF SUBSTITUTED DERIVATIVES OF OXAZOLIDINE

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and E. A. KAZARIAN

The interaction of 2-amino-5-chloromethyl-oxazoline with arylisocyanates has been studied. The structure of thus obtained compounds has been established spectral analysis as well as by independent synthesis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пакен А. М. — Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., Госхимиздат, 1962, с. 262.